b u c h

Lehrbuch der medizinischen Chemie

zum Gebrauche

bei Vorlesungen, für praktische Aerzte und Apotheker

entworfen

von

Carl Fromherz,

Dr. der Medizin, ordentl. öffentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Freiburg, Mitglied der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften daselbst, der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Heilkunde in Heidelberg, der medizinisch-botanischen Gesellschaft zu London, und Ehrenmitglied der Apotheker-Vereine im Groſsherzogthum Baden und im nördlichen Deutschland.

Erster Band.

Pharmaceutische Chemie und chemische Arzneimittel-Lehre.

Freiburg,

Verlag der Universitäts-Buchhandlung der Gebrüder GROOS.

1832.

V o r r e d e.

Der Plan, welcher diesem Lehrbuche zum Grunde liegt, ist theils schon auf dem Umschlage der zwei ersten Lieferungen, theils in der Einleitung S. 5 kurz angegeben worden. Der Titel des Werkes spricht auch schon seinen Zwek aus. Die Chemie soll nemlich darin vorgetragen werden in Beziehung zu allen Zweigen der Medizin, auf welche sie Einflufs äufsert. — Obwohl wir mehrere Lehrbücher besitzen, in welchen einzelne Theile der medizinischen Chemie, z. B. die pharmaceutische, mit Geist und Sachkenntnifs behandelt sind; so schien es mir doch nicht überflüssig, ein Werk zu liefern, in welchem die sämmtlichen Theile dieser Wissenschaft zu einem Ganzen verbunden werden. Das ärztliche Publikum möge nun beurtheilen, ob dieses Unternehmen zwekmäfsig sei, und ob meine Ausführung desselben dem wirklichen und zukünftigen Arzte Nutzen gewähre. Ich habe mich wenigstens bemüht möglichst klar zu sein, und weder durch Anhäufung zu vieler Thatsachen abzuschreken, noch durch Uebergehung interessanter Gegenstände unvollständig zu werden. Bei der Auswahl der Materialien leitete mich immer

ihr gröfseres oder geringeres Interesse für den gegenwärtigen Zustand der Medizin und Pharmacie. Ich habe darum manche nur noch sehr selten angewandte Präparate und fast oder ganz obsolet gewordene rohe Arzneimittel übergangen; man findet diese in den ältern Pharmacopœen und in den grössern Repertorien hinreichend beschrieben. Von neuern Beobachtungen dagegen habe ich jene, welche in einem Lehrbuche besondere Erwähnung verdienen, wie mir scheint, mit der nöthigen Sorgfalt aufgenommen. Wenigstens gilt diefs von solchen, die vor der zweiten Hälfte des Jahres 1831 bekannt gemacht wurden; von den spätern Erfahrungen des verflossenen Jahres ist vielleicht die eine oder die andere nicht angeführt, weil mir die Journale nicht regelmäfsig zukamen. — Trotz einer ziemlich strengen Sichtung der vorhandenen Thatsachen ist doch die Bogenzahl des ersten Bandes gröfser geworden, als ich sie früher berechnet hatte. Dagegen dürfte der zweite Band, so gut ich diefs bis jetzt beurtheilen kann, an Umfang bedeutend geringer werden. Dieser zweite Band, die physiologische, pathologische und medizinisch-gerichtliche Chemie, wird, wenn keine unvorhergesehenen Hindernisse eintreten, im Laufe eines Jahres beendiget sein. — Am Schlusse des ganzen Werkes werde ich ein vollständiges alphabetisches Register über beide Bände geben.

Freiburg, 14. Februar 1832.

Fromherz.

Inhalt
des ersten Bandes.

Unorganische Körper.

Nichtmetallische Elemente und ihre Verbindungen unter einander.

Metalle und ihre Verbindungen.

Organische Körper.

Pflanzen-Stoffe.

Pflanzen-Säuren.

Pflanzen-Basen.

Thierische Stoffe.

Thierische Säuren.

Neutrale thierische Stoffe.

Lehrbuch

der

medizinischen Chemie.

Erster Band.

Einleitung.

Begriff des Gegenstandes.

Das Gebieth der Naturwissenschaften ist so ausgedehnt, dafs es einem Einzelnen, auch bei dem regsten Fleifse, kaum möglich wird, dasselbe in allen seinen Theilen zu übersehen. Man hat daher mit Recht jene Wissenschaften in besondere Abtheilungen getrennt.

Die Naturgeschichte beschreibt die äufsere Gestalt und den innern Bau der Naturprodukte, Thiere, Pflanzen, Mineralien. Die Physiologie sucht die Lebenserscheinungen, die Verrichtungen der organisirten Wesen zu erklären. Die Physik beschäftigt sich vorzugsweise mit der Untersuchung der Kräfte, welche die todte Natur in Bewegung setzen. Die Chemie endlich erforscht die Zusammensetzung der verschiedenen Körper und die Gesetze ihrer Verbindungen.

Diese Zweige der gesammten Naturwissenschaft bilden zwar für sich bestehende Lehrfächer, allein das Studium derselben erhält nur dadurch Gründlichkeit und Vollständigkeit, dafs jeder einzelne zu gewissen Zwecken die Hülfe aller übrigen in Anspruch nimmt.

Die Sonderung einer an Thatsachen reichen Wissenschaft in verschiedene Abtheilungen gewährt den wesentlichen Vor-

theil der gründlichern Bearbeitung dieser einzelnen Theile und ihrer leichtern Benützung für bestimmte Zwecke. Es verdient daher volle Billigung, dafs auch die Chemie unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt wurde. Wir können einmal diese Wissenschaft studiren ohne uns über eine besondere Anwendung der Kenntnifse, welche wir erlangen, unterrichten zu lassen, wir beschäftigen uns mit der reinen oder theoretischen Chemie. Oder aber wir studiren Chemie, um Anwendung davon auf das praktische Leben zu machen, und in diesem Falle wollen wir Kenntnifse erhalten über medizinische Chemie, Chemie angewandt auf Heilkunde, oder über technische Chemie, Chemie angewandt auf Künste und Gewerbe.

Die medizinische Chemie, welche den Gegenstand dieses Lehrbuches bildet, hat die Aufgabe, den Einflufs zu entwikeln, den die Chemie auf die Arzneikunde äufsert, den Nutzen jener Wissenschaft für diese auseinander zu setzen. Um uns nun vor Allem einen richtigen und deutlichen Begriff von unserm Fache zu machen, wollen wir zuerst bestimmen, auf welche Weise die medizinische Chemie ihre Aufgabe am besten lösen kann.

Ich habe vorhin die Chemie definirt: Die Wissenschaft von der Zusammensetzung, den Bestandtheilen, der Körper und den Gesetzen ihrer Verbindungen.

Die medizinische Chemie, als Zweig der Chemie überhaupt, wird uns also darüber belehren müssen, welches die Bestandtheile aller Stoffe seien, die dem Arzte Interesse gewähren: der Arzneien, der Gifte, der verschiedenen Theile des menschlichen Körpers, der krankhaften Erzeugnisse u. s. w. Sie wird uns die Frage beantworten müssen: welche Erscheinungen zeigen sich, wenn die dem Arzte wichtigen Körper miteinander in Berührung gebracht werden, wenn sie sich verbinden oder zersetzen, und wie lassen sich diese Erscheinungen erklären?

Damit unsere Wissenschaft diesen Zweck möglichst vollständig erreiche, damit der Vortrag ihrer Lehren mit der nöthigen Ordnung geschehe und dadurch das Studium derselben erleichtert werde, scheint es am besten jeden einzelnen Zweig der Medizin, auf welchen die Chemie Einfluſs hat, besonders zu betrachten. Wir werden daher zuerst die Wichtigkeit der Chemie für die Arzneimittel-Lehre kennen lernen, und uns darum mit der pharmaceutischen Chemie beschäftigen, womit zugleich die chemische Arzneimittel-Lehre, welche sich nicht wohl davon trennen läſst, verbunden wird.

Einen bedeutenden Einfluſs äuſsert ferner die Chemie auf Physiologie und Pathologie, wir haben daher auch physiologische und pathologische Chemie zu studiren. Endlich wird die medizinisch-gerichtliche Chemie unsre Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, da dem gerichtlichen Arzt sehr häufig bei seinen legalen Untersuchungen die Hülfe der Chemie unumgänglich nothwendig ist.

Die übrigen medizinischen Doctrinen werden keiner besondern Betrachtung bedürfen, weil sie mit den vorigen zusammenflieſsen; so die medizinische Naturgeschichte und die Therapie mit der Arzneimittel-Lehre, die Anatomie mit der Physiologie u. s. w.

Ich trenne daher die medizinische Chemie in folgende vier Abtheilungen:

1) Pharmaceutische Chemie (mit chemischer Arzneimittel-Lehre).
2) Physiologische Chemie.
3) Pathologische Chemie.
4) Medizinisch-gerichtliche Chemie.

Jede dieser vier Abtheilungen wird einen eigenen Haupt-Abschnitt des Lehrbuches bilden.

Erster Abschnitt.

Pharmaceutische Chemie.

Die pharmaceutische Chemie ist die Lehre von der Bereitung der Arzneimittel, den äufsern Kennzeichen derselben, ihren Bestandtheilen und dem Verhalten bei ihren Verbindungen und Zersetzungen.

Diese Begriffs-Bestimmung drückt zugleich aus, dafs die pharmaceutische Chemie auch die Mittel angebe, die Arzneien auf ihre Aechtheit und Güte zu prüfen, die Verunreinigungen und Verfälschungen zu erkennen, welchen sie unterworfen sind.

Die Wichtigkeit dieses Theiles der medizinischen Chemie ist so bedeutend, dafs sich ohne denselben keine wissenschaftliche Heilkunde denken läfst. — Wenn die pharmaceutische Chemie die Bereitung der Arzneimittel lehrt, so ergiebt sich schon daraus die Unentbehrlichkeit derselben für den Arzt, und diese ist so einleuchtend, dafs es keiner weitern Erörterung hierüber bedarf.

Die pharmaceutische Chemie belehrt uns ferner über die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften der Arzneimittel. Wir werden dadurch in den Stand gesetzt, ein gründlicheres Urtheil über ihre Wirkung zu fällen; bei zusammengesetzten Mitteln zu bestimmen, welcher unter

den mannigfaltigen Bestandtheilen der wirksame sei, und diesen isolirt anzuwenden, ohne die Nebenbestandtheile, die immer die Wirkung vermindern oder manchmal nachtheilige Nebenwirkungen äufsern.

Die Kenntnifs der chemischen Eigenschaften der Arzneien giebt uns ferner die Mittel an, die Aechtheit und Güte derselben zu untersuchen; wir erfahren, in welchen Formen wir die Arzneimittel geben können, um ihre Wirkung zu verstärken, und welche Formen wir vermeiden müssen, wenn sie nicht unwirksam werden sollen. Endlich lernen wir dadurch schon im Voraus zu bestimmen, mit welchen Körpern wir die Arzneien zusammenbringen dürfen, ohne dafs sie eine Zersetzung erleiden, wodurch sie ihre Wirksamkeit verlieren, und welche Mischungen fehlerhaft seien.

Diese Bemerkungen sind gewifs hinreichend um den Nutzen darzuthun, welchen der Arzt aus dem Studium der pharmaceutischen Chemie ziehen kann, und um die Unentbehrlichkeit dieses Studiums zu beweisen.

Die verschiedenen Stoffe, welche wir zu betrachten haben, um die angeführten Kenntnisse zu erlangen, zerfallen in zwei grofse Abtheilungen:

I. Unwägbare Stoffe. (Imponderabilien).
II. Wägbare Stoffe. (Körper).

Wir beginnen die Geschichte dieser Substanzen mit der ersten Abtheilung.

I. Unwägbare Stoffe. (Imponderabilien).

Wir kennen bis jetzt vier Agentien dieser Abtheilung:

Wärmestoff, Licht, Elektricität und Magnetismus. Diese vier Substanzen unterscheiden sich von allen übrigen dadurch, dafs sie kein Gewicht besitzen. Wir können uns dieselben als unsichtbare, elastische Fluiden vorstellen.

Die ausführliche Betrachtung ihrer Eigenschaften ist Gegenstand der Physik. Wir werden daher nur jenes Verhalten derselben durchgehen, das für pharmaceutische Chemie von Interesse ist. Unter den vier Imponderabilien äufsert der Wärmestoff einen sehr wichtigen Einflufs auf viele chemische Erscheinungen, so zwar, dafs dieselben nicht genügend erklärt werden können, ohne die Kenntnifs vieler Eigenschaften jenes unwägbaren Stoffes. Es wird daher nöthig sein, die Wärme-Lehre mit einiger Ausführlichkeit vorzutragen, jedoch mit Uebergehung jener Theile derselben, die nicht in näherer Beziehung mit der medizinischen Chemie stehen.

Von den übrigen Imponderabilien dürfen wir das Licht und die Elektricität, da sie für unser Fach von untergeordneter Wichtigkeit sind, nur kurz berühren, um uns nicht zu sehr von dem Hauptgegenstande zu entfernen. Die Lehre vom Magnetismus können wir ganz übergehen, da sie in keiner Beziehung mit der pharmaceutischen Chemie steht.

Wärmestoff.

Wenn wir die Ursache des Gefühls, das wir mit warm haben bezeichnen, zu erforschen suchen und den Grund der Ausdehnung der Körper durch Erhitzung, so ist die einfachste Erklärung, die Annahme: es existire ein eigenes Fluidum, der Wärmestoff, welches jene Erscheinungen hervorbringt.

Diese Erklärung ist zwar allerdings hypothetisch, weil der Wärmestoff, als eine unwägbare Substanz, nicht für sich dargestellt werden kann; allein in Ermangelung entscheidender Versuche müssen wir uns mit einer Annahme begnügen, welche die Phänomene am einfachsten und natürlichsten erklärt, und diese Eigenschaft besitzt jene Hypothese im vollsten Maafse.

Der Wärmestoff zeigt einige Haupt-Charaktere, welche wir, als seine allgemeinen Eigenschaften zuerst betrachten.

1. Er ist fähig, sich mit allen Körpern zu verbinden, und dadurch ihre Temperatur zu erhöhen; dann sich

wieder aus dieser Verbindung auszuscheiden und dadurch Kälte zu erzeugen. Der gröſsere oder geringere Wärme-Grad der Substanzen beruht also bloſs auf den verschiedenen Mengen von Wärmestoff, welche sie in sich aufgenommen haben.

2. In gewissen Fällen bewirkt der Wärmestoff bei seiner Verbindung mit den Körpern keine Erwärmung. Dieser Fall tritt ein, wenn eine feste Substanz in den flüssigen, oder eine Flüſsigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht. Der zugeführte Wärmestoff wird dann lediglich zur Aenderung des physischen Zustandes, zur Ausdehnung verwendet. Aus diesem Grunde, da er nicht erhitzt, wirkt er nicht auf das Thermometer und auf das Gefühl; man nennt ihn daher gebundenen, unmerkbaren, verborgenen oder latenten Wärmestoff. Ein Beispiel wird diese Thatsache näher erklären, und ihre Richtigkeit auſser Zweifel setzen. Wenn man Wasser in einem offenen Kessel erhitzt, so steigt die Temperatur der Flüſsigkeit nicht mehr, sobald diese siedet; es bildet sich dann eine groſse Menge von Dämpfen. Dem kochenden Wasser wird aber durch das Feuer unter dem Kessel beständig neue Wärme zugeführt. Da nun demungeachtet die Temperatur des Wassers immer 100 ° C. bleibt, so ist man genöthigt anzunehmen, dieser neu zugeführte Wärmestoff diene nicht zur Erhitzung, sondern bloſs zur Erzeugung des Dampfes, er werde latent.

3. Der Wärmestoff setzt sich ins Gleichgewicht. Wenn nämlich ein warmer Körper einem kältern genähert oder damit in Berührung gebracht wird, so giebt jener diesem so lange von seiner Wärme ab, bis beide zu demselben Temperatur-Grade gelangt, oder gleich erwärmt sind.

Diese Herstellung des Gleichgewichtes in der Wärme-Menge erklärt höchst einfach die Phänomene von Erwärmung und Erkältung. Nähern wir z. B. die Hand glühenden Kohlen, so empfinden wir Hitze, weil die Kohlen der Hand so viel Wärme mitzutheilen suchen, bis beide dieselbe Temperatur besitzen. Umgekehrt nähern wir die Hand einem

Eisblock, so erkältet sie sich, weil sie, um mit dem Eise das Gleichgewicht herzustellen, demselben von ihrer eigenen Wärme abgiebt. Es ist also, nach dieser letztern Erklärung, nicht nur überflüſsig, sondern auch unrichtig ein eigenes Kälte-Fluidum anzunehmen, die Kälte ist vielmehr Mangel Entziehung der Wärme.

4. Der Wärmestoff in Berührung mit den verschiedenen Körpern bahnt sich durch die Theilchen oder Schichten derselben einen Weg, und diese successive Mittheilung heiſst die Wärme-Leitung. Je nachdem die Körper die Fähigkeit besitzen, in ihrer Masse die Wärme mit gröſserer oder geringerer Leichtigkeit und Schnelligkeit fortzupflanzen, nennt man sie gute oder schlechte Wärme-Leiter. Gute Leiter sind fast nur die Metalle, die meisten übrigen Stoffe schlechte.

5. Die Ausdehnung der Körper durch den Wärme-Stoff ist eine weitere, allgemeine Eigenschaft desselben, und diese Ausdehnung ist um so gröſser, je beträchtlicher der Wärme-Grad ist. Es giebt indessen einige Stoffe, welche von diesem allgemeinen Gesetze bei gewissen Temperaturen eine Ausnahme machen. Zu dieser gehört namentlich das Wasser, das bei + 4, 1 seinen kleinsten Raum einnimmt, sich also durch weitere Erkältung ausdehnt. Die Art der Ausdehnung der verschiedenen Körper werden wir weiter unten betrachten.

6. Die Menge des Wärmestoffs, welche verschiedene Körper bei gleichem Gewichte aufnehmen, um zu einer gleichen Temperatur zu gelangen, ist sehr verschieden, und diese veränderliche Quantität heiſst die specifische Wärme, oder die Wärme-Capacität, das Fassungsvermögen für Wärme. Mischt man zwei gleichartige Körper von verschiedener Temperatur mit einander, so wird die Tempetur des Gemisches die mittlere der beiden Bestandtheile sein; ein Pfund Wasser von + 25° mit einem Pfund Wasser von + 75° gemischt, wird eine Flüssigkeit liefern, deren Temperatur + 50° beträgt, die mittlere der beiden vorigen. Diese Erscheinung zeigt sich aber nicht, wenn ungleich-

artige Körper gemischt werden. Bringt man z. B. ein Pfund Queksilber von 0° mit einem Pfund Wasser von + 34° zusammen, so ist die Temperatur nach der Mischung nicht + 17° die mittlere, sondern + 33°. Das Wasser hat also an das Queksilber nur einen Grad Wärme abgegeben, und diese Menge, (welche das Wasser blofs einen Grad erwärmen kann), ist fähig die Temperatur des Queksilbers auf 33 Grade zu bringen Das Queksilber braucht also eine viel kleinere Quantität Wärmestoff als das Wasser, um zu derselben Temperatur zu gelangen, oder mit andern Worten seine specifische Wärme, seine Wärme - Capacität ist geringer als die des Wassers.

Wir haben also bisher sechs Haupteigenschaften des Wärmestoffs kennen gelernt: 1. Er bewirkt Erhitzung. 2. Er verändert, indem er latent wird, den physischen Zustand der Körper. 3. Er setzt sich ins Gleichgewicht. 4. Er bahnt sich einen Weg in der Masse der Stoffe; er wird fortgeleitet. 5. Er bewirkt Ausdehnung, und endlich 6. er verbindet sich in veränderlichen Quantitäten mit den verschienen Körpern, um sie gleich stark zu erwärmen; die specifische Wärme oder die Wärme-Capacität der Stoffe ist folglich verschieden.

Um nun noch mehrere besondere Eigenschaften des Wärmestoffs, welche für medizinische Chemie Interesse haben, genauer kennen zu lernen, wollen wir ihn in Verbindung mit elastisch-flüssigen, tropfbarflüssigen und festen Körpern betrachten.

Verhalten des Wärmestoffs zu elastisch-flüssigen Körpern.

Eine der wichtigsten Thatsachen, welche wir bemerken, wenn die Wärme in einem elastisch-flüssigen Körper, z. B. atmosphärischer Luft, sich frei bewegen kann, ist die Erscheinung, dafs sie sich in Strahlen verbreitet, ähnlich dem Lichte. Die Richtigkeit dieser Behauptung hat vorzüglich

Pictet durch einen sehr überzeugenden Versuch dargethan. Stellt man zwei metallene Hohlspiegel in einiger Entfernung einander gegenüber, bringt in den Brennpunkt des ersten einen heifsen, aber nicht glühenden Körper, und in den Brennpunkt des andern einen Thermometer, so steigt dieser schnell um mehrere Grade. Werden in den Focus des einen Spiegels glühende Kohlen gebracht, so kann dadurch im Focus des gegenüberstehenden ein leicht brennbarer Körper, z. B. Zunder, entzündet werden. Dieser Versuch beweifst, dafs der aus einem heifsen Körper ausströmende Wärmestoff auf dieselhe Weise von Hohlspiegeln reflectirt werde, wie die Lichtstrahlen, und dafs er sich also strahlenförmig bewegen müsse, wie das Licht.

Eine andere Thatsache, welche sich aus diesem Versuche ergiebt, und welche Leslie auf anderm Wege genau erwiesen hat, ist die, dafs glänzende, polirte Körper die Wärme-Strahlen zurückwerfen. Stoffe mit matter, rauher Oberfläche nehmen dagegen die Wärme-Strahlen im allgemeinen leicht auf.

Die elastischen Flüssigkeiten sind zwar schlechte Wärme-Leiter, allein sie erwärmen sich demungeachtet sehr schnell, wenn sie von unten erhitzt werden. In diesem Falle nämlich dehnt sich der Theil des Gases, welcher der Hitze am nächsten ist, aus, wird dadurch leichter und steigt empor; ein anderer Theil nimmt seinen Platz ein, wird wieder ausgedehnt, steigt auf, u. s. w. Dieses Ab- und Zuströmen der heifsen und kalten Luft bringt nun ihre rasche Erwärmnng hervor.

Die elastisch-flüssigen Körper zeigen ein sehr merkwürdiges Verhalten bei ihrer Ausdehnung durch Wärme. Diese Ausdehnung ist nämlich nach den Versuchen von Gay-Lussac und Dalton ganz gleichförmig bei allen verschiedenen Gasen und bei jedem einzelnen gleichförmig für die verschiedenen Wärme-Grade. Sauerstoff-Gas dehnt sich also bei gleicher Erwärmung auf dieselbe Weise aus wie Wasserstoff-Gas; dieses wie Stik-Gas, Kohlenoxyd-Gas u. s. w.; jedes dieser

Gase zeigt dann weiters eine gleichförmige Ausdehnung von 1° bis 10°, von 10° bis 20°, 20° bis 30° u. s. f. — Für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers beträgt die Ausdehnung der Gase $1/_{266{,}67}$ des Volums, welches sie bei 0° einnahmen.

Die Ausdehnung der Gase durch Wärme hat der englische Physiker Leslie zur Construction eines Luft-Thermometers benützt, der den Namen des Differential-Thermometers erhielt.

Da dieses Instrument für medizinische Chemie kein direktes Interesse hat, so verweise ich rücksichtlich desselben auf die physikalischen Lehrbücher.

Verhalten des Wärmestoffs zu tropfbar-flüſsigen Körpern.

Die tropfbaren Flüſsigkeiten gehören zu den schlechten Wärme-Leitern. Erwärmt man sie nämlich von oben, so werden die tiefern Schichten nur sehr langsam warm; der Wärmestoff kann sich also nur schwierig einen Weg zu denselben bahnen. Erhitzt man aber eine Flüſsigkeit von unten, so tritt die Erscheinung ein, welche bei den Gasen schon angeführt wurde: der erwärmte Theil dehnt sich aus, wird leichter, steigt auf die Oberfläche u. s. w.; dadurch erfolgt nun eine sehr rasche Erwärmung.

Die Ausdehnung der flüſsigen Körper zeigt nicht die Regelmäſsigkeit, wie jene der Gase. Sie ist nämlich ganz ungleichförmig sowohl bei den verschiedenen Flüſsigkeiten, als auch bei jeder einzelnen nach den verschiedenen Temperatur-Graden. So dehnt sich das Queksilber durch gleiche Erwärmung weniger aus als das Wasser, dieses weniger als der Weingeist u. s. w. Die Ausdehnung der flüſsigen Stoffe steigt mit der Temperatur, so daſs sie beim Siedepunkt am gröſsten ist. Das Queksilber macht zwischen — 36° C. und dem Siedepunkt des Wassers eine merkwürdige Ausnahme

von diesem allgemeinen Gesetz; bei den angegebenen Temperaturen ist nämlich seine Ausdehnung durchaus gleichförmig.

Auf der Ausdehnung der Flüfsigkeiten durch die Wärme und ihrer Zusammenziehung durch Verminderung der Temperatur beruht die Anwendung derselben zur Construction der Thermometer. Man zieht zu diesem Zwecke das Quecksilber vor, weil es sich zwischen den vorhin angeführten Graden gleichförmig ausdehnt, weil es erst bei sehr niederer Temperatur, bei — 40° C., gefriert und bei sehr hohen, 360° C., siedet; endlich weil es sehr empfindlich für Wärme ist, indem es als Metall dieselbe gut leitet und eine geringe Wärme-Capacität besitzt. Weniger zweckmäfsig sind die Thermometer mit Weingeist, da diese Flüfsigkeit einen sehr niedrigen Siedepunkt hat. (78° — 79° C.) Man bedient sich ihrer gewöhnlich nur zur Bestimmung sehr grofser Kälte-Grade, bei welchen das Quecksilber fest wird. Den Bau der Thermometer zu beschreiben, ist überflüfsig, da diese Instrumente so allgemein bekannt sind. Ich übergehe ebenfalls die Methode, sie zu construiren, und füge nur noch einige Worte über die verschiedenen Scalen, oder Grad-Eintheilungen derselben bei. Zu der Graduirung der Thermometer nimmt man gewöhnlich zwei fixe Punkte an, den Schmelzpunkt des Eises und den Siedepunkt des Wassers bei einem Luftdruck von 28″, theilt den Raum zwischen denselben in gleiche Grade ein, und setzt diese gleichförmige Grad-Abtheilung noch über und unter die zuerst fixirten Punkte fort. Die gebräuchlichsten Thermometer-Scalen sind die von Celsius, Reaumur und Fahrenheit. Der Thermometer von Celsius ist bei der Temperatur des schmelzenden Eises mit 0° bezeichnet und bei der Siedhitze des Wassers mit 100°; er wird daher auch der 100 gradige Thermometer genannt. Bei der Angabe der Temperatur-Grade werde ich mich immer dieses Instrumentes bedienen, weil es zu wissenschaftlichen Zwecken am allgemeinsten angewandt wird. —

Die Scale des Reaumur'schen Thermometers zeigt ebenfalls 0° beim Schmelzpunkt des Eises und 80° beim Siedepunkt des Wassers. Dieser Thermometer wird bei uns im gemeinen Leben am häufigsten gebraucht. Der Thermometer von Fahrenheit endlich ist beim Schmelzpunkt des Eises mit 32° bezeichnet, und bei der Siedehitze des Wassers mit 212°; er hat folglich 180° Grade zwischen seinen beiden fixen Punkten. Man bedient sich dieses Thermometers fast nur in England und Holland. Die Grade über 0° werden bei allen Thermometern durch das Zeichen + und die untere 0° durch — von einander unterschieden. Was das wechselseitige Verhältnifs der Grade jener drei verschiedenen Scalen betrifft, so sind 5° C = 4° R und = 9° F. Man kann also nach dieser Formel durch eine blofse Regel de Tri sehr leicht die Grade des einen Thermometers in jene des andern verwandeln. Z. B. man wolle bestimmen, wie viel 10° C. auf dem Reaumur'schen Thermometer betragen:

$$5 : 4 : : 10 : x = 8.$$

Die Ausdehnung flüfsiger Körper durch die Wärme ist oft so beträchtlich, dafs sie ihren physischen Zustand verändern, in Dampf-Form übergehen. Bei dieser Verdampfung wird immer Wärmestoff latent, und dadurch Kälte erzeugt, da dieser Wärmestoff von den umgebenden Körpern und der Flüfsigkeit selbst abgetreten werden mufs. Ein bekanntes Beispiel von solcher Erkältung durch Verdünsten liefert der Schwefel-Aether. Giefst man diese Flüfsigkeit auf die warme Hand, so wird Kälte hervorgebracht, weil der Aether zu seiner Verdampfung latente Wärme nöthig hat, die er der Hand entzieht. Umgekehrt erfolgt Wärme-Entwiklung beim Uebergang der Gase und der Dämpfe in den flüfsigen oder festen Zustand, weil in diesem Falle der zur Dampf-Bildung nöthig gewesene latente Wärmestoff frei wird. Dieselbe Erscheinung mufs sich folglich auch beim Festwerden der Flüfsigkeiten zeigen.

Die Dampfbildung erfolgt nicht blofs in der Siedhitze, sondern selbst bei der niedrigsten Temperatur; das Dampfen der Bäche

bei strenger Winterskälte liefert einen augenscheinlichen Beweis hievon. Die gebildeten Dämpfe können sich bei dieser niedern Temperatur nicht mehr vollständig in Dampfgestalt erhalten, sie werden zu flüfsigem Wasser oder Nebel verdichtet und dadurch dem Auge sichtbar. So lange der Wasser-Dampf also wirklich den dampfförmigen Zustand beibehält, ist er ein unsichtbares elastisches Fluidum; so wie er sichtbar wird, ist er schon in Form kleiner Wasserbläschen flüfsig geworden.

Die Gegenwart des Wasser-Dampfes kann durch verschiedene Stoffe nachgewiesen werden, welche sich begierig mit dem Wasser verbinden, z. B. Chlor-Calcium, Aetzkali, manche organische Substanzen u. s. w. Diese begierig Wasser anziehende Körper werden hygroskopische genannt, und die physikalischen Instrumente zur Bestimmung des Feuchtigkeits-Grades: Hygrometer.

Die Menge des Dampfes, welche eine Flüfsigkeit liefern kann, ist immer sehr beträchtlich. So bildet ein Kubikzoll Wasser von + 4° C. nach den Versuchen von Gay-Lussac 1700 Kubikzolle Dampf. Damit aber eine Flüfsigkeit die gröfst mögliche Menge Dampf liefere, sind folgende Bedingungen nothwendig:

1. Erhitzen derselben bis zum Siedepunkt. Jemehr sich die Temperatur einer Flüfsigkeit diesem Punkte nähert, desto reichlicher ist die Quantität der Dämpfe, und sie bilden sich in gröfster Menge, wenn die Siedhitze erreicht ist.

2. Trokenheit des Raumes über der verdampfenden Flüfsigkeit. Hat dieser Raum, gewöhnlich die atmosphäriche Luft, schon viele Dämpfe aufgenommen, so wird dadurch die Verdampfung verzögert und im umgekehrten Falle sehr beschleunigt. Hieraus erklärt sich ganz einfach das schnelle Troknen feuchter Stoffe, wenn sie einem Luftzuge ausgesetzt sind.

Endlich bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Phänomene des Siedens und Gefrierens der Flüfsigkeiten zu sagen. Die erste Erscheinung, die wir beim Sieden

wahrnehmen, ist das Aufwallen der Flüssigkeit. Diese Erscheinung rührt daher, dafs durch die Erhitzung einzelne Portionen des flüssigen Körpers die Dampfgestalt annehmen, und diese Dämpfe in Blasenform sich aus der Flüssigkeit erheben.

Jeder flüssige Körper siedet unter einem bestimmten Druck der Luft bei einem bestimmten Temperatur-Grad; er hat seinen fixen Siedepunkt. Diese fixen Siedepunkte sind aber für die verschiedenen Flüssigkeiten verschieden; so siedet das Wasser bei 100°, der konzentrirteste Weingeist bei 78,41° und der Aether bei 35,66° unter einem Luftdruck von 0,76 Meter. Wird der Druck der Luft oder ein mechanischer Druck verstärkt, so erhöht sich dadurch der Siedepunkt einer Flüssigkeit, und umgekehrt, wird der Druck vermindert, so kocht sie bei einer niedrigern Temperatur. So kann das Wasser in Papins Topf bis zu 204° und darüber erhitzt werden ohne zu sieden; auf hohen Bergen aber kocht es unter 100° und unter der Luftpumpe schon bei 40°.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs Wasser, welches Salze gelöst hält, bei höherer Temperatur kocht, als reines Wasser. (Eine Tabelle über den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen von Griffith findet sich in Berzelius Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 5ter Jahrgang S. 50.)

So lange eine Flüssigkeit kocht behält sie dieselbe Temperatur bei; siedendes Wasser z. B. zeigt beständig 100°. Alle Wärme, welche sie während des Kochens erhält, wird zur Bildung der Dämpfe verwendet, sie wird latent. Die gebildeten Dämpfe haben genau die Temperatur der siedenden Flüssigkeit.

Wird einem flüssigen Stoffe statt Wärme zugeführt, vielmehr diese entzogen, so geht er häufig in den festen Zustand über, er gefriert. Diese Erscheinung findet in der Regel für jede Flüssigkeit bei einem bestimmten Temperatur-Grade statt, den man bekanntlich den Gefrierpunkt nennt.

Das Wasser, das gewöhnlich bei 0° gefriert, kann jedoch unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln bis zu — 6° erkältet werden, bevor es fest wird. Enthält das Wasser Salze aufgelöst, so wird dadurch sein Gefrierpunkt erniedrigt, daher das schwierigere Gefrieren des Meerwassers und vieler Mineral-Wasser. Ja Blagden hat gefunden, dafs Wasser, welches 25 Procente Kochsalz gelöst hält, erst bei — 16° zu Eis wird. Setzt man verdünnte Säuren der Kälte aus, so gefriert bei einem gewissen Verdünnungsgrade ein Antheil Wasser, welches aber immer noch Säure zurückhält, und eine konzentrirtere Säure bleibt flüssig. (Konzentriren der Essigsäure durch Frost-Kälte.) Ist aber die Verdünnung sehr grofs, so gesteht die ganze Masse. Dasselbe erfolgt auch bei sehr geringer Verdünnung der Flüssigkeit, und die Erstarrung tritt in beiden Fällen bei einer Temperatur ein, die sich dem Gefrierpunkt des vorherrschenden Bestandtheils der Mischung nähert. Analoge Erscheinungen zeigen sich, wenn Mischungen von Wasser mit Weingeist erkältet werden. (Bereitung des sogenannten gefrornen Weines.)

Der erstarrte Körper hat bald ein gröfseres, bald ein geringeres spez. Gewicht, als früher im flüssigen Zustande. Der letztere Fall tritt beim Wasser ein, welches als Eis 0,92 wiegt. Es dehnt sich folglich beim Gefrieren aus, und zersprengt daher oft die Gefäfse, in denen es fest wird.

Verhalten des Wärmestoffs zu festen Körpern.

Betrachten wir zuerst das Leitungsvermögen der festen Stoffe, so zeigt sich, dafs die Metalle sehr gute Wärme-Leiter sind, schlechtere hingegen die Steine, die gebrannten Thonwaaren und das Glas, die schlechtesten endlich Holz, Stroh, Leinwand, Federn, Haare, Seide, Wolle u. s. w. Hieraus erklärt sich, warum diese letztere Stoffe warme Kleidungsstücke geben; der Wärmestoff des Körpers kann sich nemlich durch dieselben nur schwierig der atmosphärischen Luft mittheilen.

Die Ausdehnung der festen Körper ist, wie jene der Flüssigkeiten, ungleichförmig, sowohl bei jedem einzelnen für analoge Temperatur-Grade, als auch bei verschiedenen unter sich verglichen. Ihre Ausdehnung ist ferner geringer als jene der tropfbar-flüssigen Stoffe, umsomehr also geringer als jene der Gase. Man hat die Ausdehnung der festen Körper zur Construction von Thermometern benützt, welche zur Bestimmung sehr grofser Hitzgrade (die höher liegen als der Siedepunkt des Queksilbers) angewandt und daher Feuergradmesser, P y r o m e t e r genannt werden. Diese Instrumente lassen aber rüksichtlich ihrer Genauigkeit noch sehr vieles zu wünschen übrig; sie sind daher jetzt wenig im Gebrauch. Früher wurde der Pyrometer von Wedgewood am häufigsten angewandt, und einer der brauchbarsten neuern scheint der von Daniell zu sein. (Man findet diese beiden Instrumente beschrieben in Scholz's Anfangsgründen der Physik, als Vorbereitung zum Studium der Chemie. Dritte Aufl. S. 436 u. f. Ueber einen neuen Pyrometer von Prinsep s. Philosophical Magazine N. S. III. 129. u. Berzelius Jahresbericht, 9ter Jahrgang. 59.)

Durch Aufnahme von latentem Wärmestoff können die festen Körper in den flüssigen Zustand übergehen, s c h m e l z e n, und diefs findet bei einer bestimmten Temperatur statt, sie haben ihren f i x e n S c h m e l z p u n k t. Oder sie können auch, und zwar öfters ohne dafs sie vorher geschmolzen sind, die elastisch-flüssige Gestalt erhalten, sich v e r f l ü c h t i g e n, verdampfen.

Durch das Latentwerden von Wärmestoff beim Uebergang fester Körper in die tropfbar-flüssige Form erklärt sich sehr einfach die Theorie der künstlichen Kälte-Erzeugung durch die sogenannten K ä l t e m i s c h u n g e n. Diese Kälte-erregenden Mischungen werden gewöhnlich bereitet, durch Lösung von Salzen in kaltem Wasser oder Schnee. Bei dieser Auflösung des festen Salzes und dem Flüssigwerden des Schnees wird nemlich Wärmestoff absorbirt, der nicht zur Erwärmung, sondern blofs zur Ausdehnung verwendet wird, es

mufs also Kälte entstehen. Damit bei solchen Mischungen ein möglichst hoher Kältegrad bewirkt werde, sind folgende Cautelen nicht aufser Acht zu lassen. Man wähle sehr leicht auflösliche Salze, pulvre diese äufserst fein, und menge sie sehr gut untereinander, damit die Lösung rasch erfolge. Am zweckmäfsigsten ist es zu solchen Versuchen Gefäfse von Holz anzuwenden, weil diese sehr schlechte Wärme-Leiter sind. Hat man nicht die gewünschte niedere Temperatur erhalten, so stellt man bei Wiederholung des Versuches das Gefäfs mit der zweiten Mischung in jenes mit der ersten.

Unter den vielen Vorschriften zu solchen Kältemischungen hebe ich nur einige heraus, die hier Interesse gewähren, weil sie medizinische oder pharmaceutische Anwendung finden können:

5 Theile Salmiak und 5 Theile Salpeter, beide Salze fein gepulvert und in 16 Theilen kaltem Wasser umgerührt bringen eine Temperatur Erniedrigung von 20 bis 22 Graden hervor, erkälten also z. B. von + 15° auf — 5°.

Eine ähnliche Mischung sind die nicht selten medizinisch angewandten Schmucker'schen kalten Umschläge, aus einer Unze Salmiak, einer Unze Salpeter, 1 ½ Pfunden Weinessig und 4 Pfunden Brunnenwasser. (Preufs. Pharmakopoe).

Ein Gemisch von 1 ½ Unzen Glaubersalz, 3 Unzen Salmiak, 3 Unzen Salpeter und 10 Unzen Wasser erniedrigt nach Walker die Temperatur von + 10 auf — 18,5°. —

Vauquelin analysirte ein Salzgemeng, welches zur Bereitung von Frostmischungen in den Handel gebracht wurde, und fand es zusammengesetzt aus: 10 Theilen Salpeter, 32 Theilen Salmiak und 57 Theilen Chlor-Kalium (salzsaurem Kali). Mit dem vierfachen Gewichte Wasser angerührt, bringt dieses Gemisch eine Erkältung von beiläufig 20 Graden hervor. (Journ. de Chimie medicale. I. 209.)

2 Theile Schnee oder gestofsenes Eis und 1 Theil Kochsalz bewirken ebenfalls eine Erkältung von beiläufig 20 Graden.

3 Theile fein gepulvertes und gesiebtes Chlor-Calcium und 1 ½ bis 2 Theile Schnee bringen wenigstens eine Kälte von — 40° hervor.

Literatur der Wärme-Lehre.

Latente Wärme: Black, Lectures on Chimistry, übers. v Crell. I. Bd.

Wärme-Leitung: Mayer, über das wärmeleitende Vermögen der Körper, in Grens Journ. III. 19. — Rumford, über Fortpflanzung der Wärme. Grens n. Journ. IV. 418. Gilb. Ann. I. 214. 323. 436. II. 249. III. 309. XVII. 222. — Böckmann, Versuche über die Wärme-Leitung verschiedener Körper. Carlsruhe. 1812. — Despretz, Ann. de Chimie. XIX. 134.

Ausdehnung durch Wärme: Gay-Lussac, über die Ausdehnung der Gas-Arten und Dämpfe durch die Wärme. Gilb. Ann. XII. 257. — Dalton, ebend. XII. 315. — Gay-Lussac, über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten. Ann. de Chimie. II. 130. — Lavoisier und Laplace, über Ausdehnung der Körper durch Erwärmung. Schweigg. Journ. XXV. 355.

Wärme-Capazität: Lavoisier et Laplace, sur la chaleur. Mém. de l'Acad. des sciences. 1780. 355. — Delaroche et Berard, sur la chaleur spécifique de differens gas. Ann. de Chimie. LXXXVIII. 72 et 113. — Dulong et Petit, quelques points importants de la theorie de la chaleur. Ann. de Chim. X. 395. — Delarive und Marcet, Untersuchung über die spezif. Wärme der Gase, Poggend. Ann. X. 363. Ann. de Chim. XXXV. 5. — Haykraft, über die specifische Wärme der Gase, Gilb. Ann. LXXVI. 289. — Despretz, Ann. de Chim. XXIV. 323. — Dulong. Ann. de Chim. XLI. 113.

Wärme-Strahlung: Scheele, Abhandl. von Luft u. Feuer. 2te Ausgabe. Leipzig. 1782. — Pictet, Versuche über das Feuer. Tübingen. 1790. 3tes Cap. — Leslie, Inquiry into the nature of heat. 1804. — Delaroche, sur le calorique rayonnant. Journ. de Phys. LXXV. 201. — Fourier, Ann. de Chim. XXII. 236. — Poisson, Ann. de Ch. XXVI. 225 u. 442. und XXVIII. 37. 337.

Verdampfung und Sieden: Gay-Lussac, über die Verdampfung der Körper. Gilb. Ann. XXVII. 147. — Gay-Lussac üb. die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten. Gilb. Ann. XLV. 332.

Künstliche Kälte: Walker, Grens, neues Journ. d. Phys. III. 48. — Fourcroy und Vauquelin, Roupp, Guyton-Morveau, Walker, Hassenfratz, Welter, Bonjour, Hachette, Pepis, in Scherers allg. Journ. d. Chemie. III. 49.

Licht.

Damit wir uns nicht zu sehr von dem Hauptgegenstande entfernen, beschränke ich mich darauf, unter den Phänomenen des Lichtes nur seine wichtigsten chemischen Wirkungen anzuführen.

Das Licht ist fähig, chemische Verbindungen anderer Körper zu bewirken, oder aber schon gebildete Verbindungen in ihre Bestandtheile zu zersetzen.

So verbindet sich Chlor-Gas mit Wasserstoff-Gas am Sonnenlichte unter heftiger Explosion. Chlor-Gas bildet am Lichte mit Kohlenoxyd-Gas eine dreifache Verbindung. Reine, farblose Salpetersäure färbt sich am Lichte rothbraun und zerfällt hiebei in Sauerstoff und salpetrige Säure. Mangansäure zersetzt sich im Sonnenlicht in Sauerstoff und braunes Manganoxyd. Braunes Bleioxyd wird am Lichte unter Entwiklung von Sauerstoff zu rothem Oxyd. Wasserhelle, reine Blausäure färbt sich am Lichte zuerst gelb, dann braun und braun-schwarz unter vollständiger Zersetzung. Endlich mögen noch als Beispiele solcher Zersetzungen die bekannten Entfärbungen vieler organischer Farbstoffe am Sonnenlichte angeführt werden.

Electricität.

Auch von der Electricitäts-Lehre, welche in den Vorlesungen und Lehrbüchern über Physik mit besonderer Ausführlichkeit behandelt wird, und die daher zu den bekanntesten Zweigen der Naturlehre gehört, führe ich, um nicht unnöthig weitläufig zu werden, nur den rein chemischen Theil an.

Die Electricität ist durch die Wärme, welche ihre Entwiklung begleitet, fähig, selbst die streng-flüssigsten Metalle zu schmelzen und brennbare Körper, z. B. Weingeist, Aether, Harze, Schiefspulver, zu entzünden.

Sie vermag ferner die chemische Verbindung vieler Körper zu bewirken. Auffallende und bekannte Beispiele hievon sind: die Vereinigung des Sauerstoff- und Wasserstoffgases, des Sauerstoffs und Stikstoffs, des Chlor-Gases und Wasserstoffgases durch den electrischen Funken.

Fast alle zusammengesetzten Körper können endlich durch Einwirkung der Electricität zersetzt werden. Diese Zersetzung erfolgt so, dafs der eine Bestandtheil der Verbindung an den positiven und der andere an den negativen Pol der galvanischen Säule gezogen wird. So zerfällt z. B. das (aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehende) Wasser der Wirkung der Säule ausgesetzt in Sauerstoffgas, welches sich an den positiven Pol begiebt, und in Wasserstoffgas, welches an den negativen Pol geht. Verbindungen von Säuren mit Metall-Oxyden zersetzen sich ebenfalls, indem die Säure von dem positiven und das Oxyd von dem negativen Pol angezogen wird. Es ergiebt sich schon hieraus, dafs gewisse Stoffe sich bei solchen Zersetzungen vorzugsweise an den positiven, andere aber vorzugsweise an den negativen Pol begeben. Nach den elektrischen Gesetzen erklärt sich diese Erscheinung am richtigsten durch die Annahme, dafs in dem von dem positiven Pol angezogenen Körper negative Electricität frei werde, und in dem vom negativen Pole gezogenen positive. Man hat daher jene Stoffe electro-negative genannt und diese electro-positive. Unter allen bekannten Stoffen ist nur einer absolut electro-negativ, der Sauerstoff. Dieser wird aus allen seinen Verbindungen jedesmal am positiven Pole abgeschieden. Dafs es auch einen absolut electro-positiven Körper geben müsse, ist wohl *a priori* klar; welcher aber dieser sei, läfst sich noch nicht mit vollkommener Bestimmtheit entscheiden. Am wahrscheinlichsten ist es, dafs man das Kalium als solchen anzusehen habe. Dieses Metall wird nach Berzelius aus seiner Verbindung mit dem so stark positiven Wasserstoff an den negativen Pol gezogen. Alle übrigen Substanzen verhalten sich bald electro-negativ, bald electro-positiv, je nachdem sie sich in Verbindung mit

diesem oder jenem Körper befinden. So wird der Schwefel aus der Verbindung mit Sauerstoff an den negativen Pol geführt, aus der Verbindung mit Metallen aber an den positiven. Das Chlor ist mit Sauerstoff vereinigt der positive, mit Wasserstoff verbunden der negative Bestandtheil. Es wäre sehr interessant, mit Genauigkeit angeben zu können, welches die Reihenfolge der verschiedenen Körper auf einander hinsichtlich ihrer electro-positiven oder electro-negativen Eigenschaften sei, welche Stoffe sich mehr positiv und welche sich mehr negativ verhalten. Hierüber fehlen uns aber noch zuverläfsige Bestimmungen, wie selbst Berzelius zugiebt, der über diesen Gegenstand die ausführlichsten und genauesten Untersuchungen anstellte. Wenn nun aber auch eine tabellarische Uebersicht der electro-chemischen Charaktere der Körper blofs eine ungefähre Gültigkeit hat, so läfst sich doch im Allgemeinen bestimmen, welche Substanzen vorzugsweise electro-negativ oder positiv seien, und hierüber kann man folgendes feststellen:

Der Sauerstoff ist, wie schon bemerkt, der electro-negativste Körper. Unter den übrigen nicht metallischen Elementen verhalten sich vorzugsweise negativ: das Chlor, Brom, Jod und der Schwefel; die positiven sind Boron, Kohlenstoff und Wasserstoff. Was die Metalle betrifft, so sind die negativsten jene, welche Säuren zu bilden vermögen, und die sogenannten edeln Metalle, doch so dafs sie sämmtlich den stark negativen nicht metallischen Elementen nachstehen. Die positivsten Metalle sind die der Erden und Alkalien. — Von den zusammengesetzten Stoffen verhalten sich die Säuren negativ und die Metall-Oxyde positiv. Das Wasser zeigt sich in seinen Verbindungen bald als positiver, bald als negativer Bestandtheil.

Berzelius, J. J., Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electricität. Nach den schwedischen und französischen Original-Ausgaben bearbeitet v. K. A. Blöde. Dresden. 1820.

II. Wägbare Stoffe. (Körper.)

Die Ueberschrift dieses Abschnittes sagt schon, welches der Hauptcharakter eines Körpers sei. Jeder Stoff nemlich, der Gewicht besitzt, der wägbar ist, wird ein Körper genannt.

Die chemischen Eigenschaften dieser Reihe von Stoffen zu untersuchen, ist ganz vorzugsweise unsere Aufgabe. Ich will nun, um diese besser lösen zu können, bevor wir zu den einzelnen Körpern übergehen, zuerst eine allgemeine Geschichte derselben vorausschicken. Zu diesem Zwecke werden wir betrachten:

1. Die Benennung der Körper; die chemische Nomenklatur.
2. Die allgemeinen physischen Eigenschaften, und
3. Die allgemeinen chemischen Eigenschaften der Körper und die Gesetze ihrer Verbindungen.

Die Beschreibung der chemischen Operationen und der hiezu nöthigen Geräthe wird bei der Geschichte der einzelnen Stoffe gelegentlich gegeben werden können und dadurch vielleicht an Deutlichkeit gewinnen.

1. Chemische Nomenklatur.

Den Grundsatz, auf welchem die neuere chemische Nomenklatur beruht, verdanken wir Guyton de Morveau. Das Prinzip dieses Chemikers besteht darin, die Namen der zusammengesetzten Körper aus den Benennungen der einfachen zu bilden, welche in jenen enthalten sind. Es ist ziemlich gleichgültig, welche Namen man den einfachen Stoffen giebt, wenn sie nur möglichst kurz und wenigstens nicht widersinnig sind.

Soll nun eine Verbindung zweier einfacher Körper bezeichnet werden, so setzt man die Namen derselben nebeneinander. Um z. B. die Verbindung des Chlors mit Schwefel zu benennen, sagt man Chlor-Schwefel; die

Verbindung des Schwefels mit Eisen heifst Schwefel-Eisen; die des Schwefels mit Queksilber Schwefel-Queksilber u. s. w. Besteht die Verbindung aus einem nicht metallischen Stoff und aus einem Metall, so setzt man den Namen des Metalls zuletzt. So sagt man immer: Schwefel-Eisen, Schwefel-Queksilber, nicht Eisen-Schwefel, Queksilber-Schwefel. Wenn der zusammengesetzte Körper aus zwei nicht metallischen Stoffen oder aus zwei Metallen besteht, so gilt keine allgemeine Regel, nach welcher dieser oder jener Bestandtheil zuerst oder zuletzt genannt werden sollte. Man überläfst diefs ganz der Willkühr oder befolgt eine gewisse Observanz, die sich leicht aus dem Studium der einzelnen Substanzen ergeben wird. So sagt man z. B. gewöhnlich Chlor-Schwefel statt Schwefel-Chlor; Schwefel-Kohlenstoff, selten Kohlenstoff-Schwefel u. s. w.

Es geschieht sehr häufig, dafs zwei Körper sich nicht blofs in einem Verhältnisse mit einander verbinden, sondern dafs der eine von dem andern verschiedene Quantitäten aufnimmt, wodurch also verschiedene Verbindungsstufen entstehen. Um diese zu bezeichnen, bedient man sich nach der Methode von L. Gmelin, wie mir scheint am zweckmäfsigsten und der deutschen Sprache am angemessensten der Zahlwörter einfach, doppelt, dreifach, vierfach u. s. f., oder: halb, anderthalb, dritthalb u. s. w., wodurch man zugleich den Vortheil erreicht, mit dem Namen schon die Menge des einen Bestandtheils in der Verbindung angeben zu können. Ein Beispiel wird diefs deutlich machen. Das Chlor bildet mit dem Queksilber zwei Verbindungen, wovon die zweite noch soviel Chlor enthält, als die erste; man nennt sie: einfach Chlor-Queksilber, doppelt Chlor-Queksilber. Annaloge Bezeichnungen sind: anderthalb Schwefel-Antimon, doppelt Schwefel-Antimon, dritthalb Schwefel-Antimon. Diese Zahlwörter beziehen sich immer auf die Menge des *zuerst* genannten Bestandtheils. Oft läfst man der Kürze wegen den Zusatz „einfach" weg, und versteht ihn dadurch stillschweigend.

Die wichtigsten Ausnahmen von dem allgemeinen Gesetze die zusammengesetzten Körper durch Nebeneinanderstellung der Namen ihrer Bestandtheile zu benennen, machen die Verbindungen mit Sauerstoff und die Säuren. Man hat den Verbindungen einfacher Körper mit Sauerstoff, wenn sie nicht saurer Natur sind, den Namen Oxyde gegeben. *) Soll nun ein solches Oxyd benannt werden, so setzt man neben den Namen des Stoffes, der sich mit Sauerstoff vereinigt hat, das Wort Oxyd. Man sagt also nicht Sauerstoff-Eisen, Sauerstoff-Queksilber, sondern Eisen-Oxyd, Queksilber-Oxyd. — Bildet ein Körper zwei Verbindungen mit Sauerstoff, so unterscheidet man diese dadurch, dafs man die erste, welche am wenigsten Sauerstoff enthält, Oxydul nennt, und die zweite Oxyd; Eisen-Oxydul, Eisen-Oxyd, Queksilber-Oxydul, Queksilber-Oxyd. Besteht nur eine Verbindung, so heifst diese geradezu Oxyd, z. B. Wismuth-Oxyd. Manchmal tritt der Fall ein, dafs drei nicht saure Verbindungen mit Sauerstoff existiren; die höchste wird dann Hyperoxyd (Superoxyd, Ueberoxyd) genannt, z. B. Mangan-Oxydul, Mangan-Oxyd, Mangan-Hyperoxyd. Die Benennung Hyperoxyd bezeichnet auch zugleich ein Oxyd, welches nicht fähig ist, sich mit Säuren zu verbinden ohne Sauerstoff abzugeben. Erzeugt eine Substanz zwei solche mit Säuren nicht verbindbare Oxyde, so wird das am wenigsten Sauerstoff haltende Hyperoxydul genannt. Ein Beispiel hierüber liefert das Blei. Seine erste Verbindung mit Sauerstoff kann sich mit Säuren vereinigen, die zweite und dritte aber nicht. Diese Körper heifsen daher: Blei-Oxyd, Blei-Hyperoxydul und Blei-Hyperoxyd. Einige Chemiker unterscheiden auch sogenannte Suboxyde, und nennen so jene Oxyde, welche sich nicht mit Säuren verbinden können, ohne noch mehr Sauer-

---

*) In der weitern Bedeutung des Wortes nennt man auch alle Verbindungen einfacher Substanzen mit Sauerstoff: Oxyde, ohne Rücksicht darauf, ob sie sauer oder nicht sauer seien.

stoff aufzunehmen. Es scheint aber nicht, dafs diese Suboxyde eigenthümliche Körper seien. *)

Die Säuren (deren Definition später folgen wird) sind ebenfalls auf eine besondere Weise benannt worden. Um sie zu unterscheiden setzt man nemlich neben den Namen des Hauptbestandtheils (des Radikals) das Wort: Säure. So heifst eine Säure, welche der Schwefel bildet, Schwefelsäure. Gewöhnlich bestehen die Säuren aus einem sogenannten Radikal und Sauerstoff, und in diesem Falle vereinigt sich oft das Radikal mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff, wodurch verschiedene Säuren mit einem Radikal entstehen. Existiren zwei solche Verbindungen, so bezeichnet man die erste (am wenigsten Sauerstoff haltende) dadurch, dafs man aus dem Namen des Radikals durch die Endsilbe „ige" ein Beiwort macht, welches vor das Wort Säure gestellt wird; z. B. schweflige Säure und Schwefel-Säure. Die Benennung schweflige Säure bezeichnet also eine Säure, welche weniger Sauerstoff enthält, als die Schwefel-Säure. Endlich geschieht es, dafs ein Radikal drei, ja selbst vier Säuren bildet. Man unterscheidet diese durch Vorsetzen des Nebenworts: „unter" (weniger gut durch das griechische hypo.) Ein Beispiel wird diefs am deutlichsten machen. Der Schwefel bringt mit Sauerstoff vier Säuren hervor; die 1te heifst: Unterschweflige Säure, die 2te schweflige Säure, die 3te Unter-Schwefel-Säure, die 4te Schwefelsäure. Der Phosphor bildet mit Sauerstoff die unterphosphorige Säure, die phosphorige und Phosphor-Säure.

Weniger wichtige Ausnahmen von den Regeln der Nomenklatur binärer Verbindungen machen einige alte Namen, die auch in der neuern Zeit aus verschiedenen Gründen bei-

---

*) Die französischen Chemiker unterscheiden die verschiedenen Oxydations-Stufen durch die griechischen Zahlwörter. So sagen sie: Protoxyd, Deutoxyd, (Deuteroxyd) Tritoxyd. Das höchste, am meisten Sauerstoff enthaltende, Oxyd nennen sie Peroxyd.

behalten wurden, und ein Paar neue Benennungen, die man der Kürze wegen gewählt hat. Hieher gehören: Salpeter-Säure statt Stikstoff-Säure; Ammoniak statt Stickstoff-Wasserstoff; Cyan statt Kohlen-Stikstoff; Kali statt Kaliumoxyd; Natron statt Natriumoxyd u. s. w. Diese Anomalien lassen sich sehr leicht im Gedächtnifs behalten.

Auf ganz analoge Art, wie die Verbindungen zweier einfacher Körper, werden auch die Verbindungen zusammengesetzter Stoffe benannt. Am häufigsten vereinigen sich unter den zusammengesetzten Körpern die Säuren mit den Oxyden. Die Namen solcher Verbindungen werden nun dadurch gebildet, dafs man aus dem Namen der Säure ein Beiwort macht, welches vor die Benennung des Oxydes gesetzt wird. Um z. B. die Verbindung der Schwefelsäure mit Eisenoxydul zu bezeichnen, sagt man: schwefelsaures Eisenoxydul. Die Benennungen: salpetersaures Bleioxyd, kohlensaures Kupferoxyd u. s. w. bezeichnen also Verbindungen der als Beiwort gebrauchten Säuren mit den genannten Oxyden.

Bei solchen Verbindungen geschieht es oft, dafs entweder die Säure, oder aber das Oxyd im Ueberschufs vorhanden ist, indem sie sich nemlich in mehreren Verhältnissen miteinander vereinigen. In diesen Fällen bedient man sich wieder der Zahlwörter zur Unterscheidung der verschiedenartigen Verbindungen. Ist die Säure im Ueberschufs, so beträgt ihre Menge gewöhnlich das doppelte, dreifache, vierfache u. s. w. von der Menge des Oxydes, und hiernach richtet sich die Benennung. Die Namen: doppelt kleesaures Kaliumoxyd, vierfach kleesaures Kaliumoxyd geben Beispiele hierüber. Ist das Oxyd im Ueberschufs, so beträgt die Menge der Säure immer nur einen Bruchtheil von der Menge des Oxydes, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ u. s. w. Durch die Angabe dieses Bruchtheils lassen sich daher solche Verbindungen mit überschüssigem Oxyd leicht und genau unterscheiden. Hiernach erklären sich die Namen: halb essigsaures Bleioxyd, sechstel essigsaures Bleioxyd und ähnliche von selbst. Wenn weder Säure noch Oxyd vorherrschen, bezeichnet man diefs manch-

mal durch den Beisatz: einfach. Der Kürze wegen wird aber dieser Zusatz häufig weggelassen. Statt also zu sagen, einfach schwefelsaures Kupferoxyd, sagt man geradezu schwefelsaures Kupferoxyd und versteht darunter eine Verbindung, wo weder die Schwefelsäure noch das Kupferoxyd im Ueberschufs zugegen sind.

Nicht blofs Säuren und Oxyde, sondern noch eine Menge anderer zusammengesetzter Körper können sich mit einander verbinden. Um diese Verbindungen zu bezeichnen, verfährt man ganz nach den allgemeinen Regeln der Nomenklatur; man stellt die Namen der Stoffe, welche sich vereinigt haben nebeneinander, z. B. Schwefelantimon-Schwefelkalium, (oder genauer: Anderthalb schwefelantimon-Einfachschwefelkalium;) Schwefelarsenik-Schwefelkalium; Jodqueksilber-Jodkalium u. s. w. Um abzukürzen sagt man auch öfters: Schwefel-Antimon-Kalium, Schwefel-Arsenik-Kalium, Jod-Queksilber-Kalium, wodurch man aber kein so richtiges Bild von der Natur dieser Zusammensetzungen giebt.

Die angeführten Regeln der chemischen Nomenklatur gelten nur für die Körper des unorganischen Reichs. Die Namen der eigenthümlichen Stoffe des Pflanzen- und Thierreichs können aus folgenden Gründen nicht nach jenen allgemeinen Grundsätzen gebildet werden. Fast alle organischen Substanzen, mit sehr wenig Ausnahmen, bestehen aus drei oder vier einfachen Stoffen, welche immer dieselben bleiben: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stikstoff, so zwar, dafs nur der Unterschied in der Quantität dieser Stoffe, den Unterschied in der Zusammensetzung der organischen Körper hervorbringt. Die Anwendung des Prinzips der Nomenklatur würde also dadurch unausführbar, dafs man viel zu lange Namen erhielte, indem man nicht blofs die Namen der obigen einfachen Stoffe gebrauchen, sondern sie auch noch durch Zahlwörter unterscheiden müfste. Man sah sich daher genöthigt, den eigenthümlichen organischen Substanzen willkührliche Namen zu geben. Wenn aber diese willkührlich benannten organischen Stoffe Verbindun-

gen untereinander oder mit unorganischen Körpern eingehen, so benennt man diese wieder nach den obigen Regeln der Nomenklatur. So heifst die Verbindung zweier vegetabilischer Substanzen, der Essigsäure und des Morphins: essigsaures Morphin; die Verbindung der organischen Weinstein-Säure mit dem unorganischen Bleioxyd: weinsteinsaures Bleioxyd.

Nachdem ich nun die Regeln der chemischen Nomenklatur mit den Erweiterungen und Modificationen von L. Gmelin, welche mir die zweckmäfsigsten scheinen, entwikelt habe, will ich noch die Methode anführen, deren sich Berzelius zur Benennung gewisser Stoffe bedient. Die grofse Auctorität dieses berühmten Chemikers hat seiner Nomenklatur bei vielen Schriftstellern Eingang verschafft, so dafs sie jetzt durchaus gekannt sein mufs.

Die Oxyde und Säuren benennt Berzelius im Allgemeinen auf die gewöhnliche Weise; es mufs hierüber nur diefs bemerkt werden, dafs er Sesquioxydul eine Oxydationsstufe heifst, die 1½ mal so viel Sauerstoff enthält als das Oxydul, und Sesquioxyd jene, die 1½ mal so viel Sauerstoff hält als das Oxyd. Zur Bezeichnung der Chlor, Brom, Jod und Fluor-Verbindungen verfährt er folgendermafsen: Bestehen zwei Verbindungen eines der obigen Körper mit einem andern, so wird jene, welche am wenigsten Chlor, Brom, Jod oder Fluor enthält, durch die dem Namen dieser Stoffe angehängte Endsilbe „ür" unterschieden, und jene, welche am meisten enthält durch die Endsylbe „id". So sagt Berzelius Quecksilber-Chlorür, statt einfach Chlor-Quecksilber; Quecksilber-Chlorid, statt doppelt Chlor-Quecksilber, und auf ähnliche Weise: Quecksilber-Jodür und Quecksilber-Jodid. Die Benennungen: Sesquichlorür und Sesquichlorid, Subchlorid und Superchlorid sind analog den Namen Sesquioxydul, Sesquioxyd; Suboxyd und Superoxyd gebildet, und bezeichnen ähnliche Verbindungsstufen. Ebenso: Sesquibromür, Jodür, Fluorür; Sesquibromid, Jodid, Fluo-

rid u. s. w. Existirt nur eine Verbinduug, so erhält sie den gewöhnlichen Namen: z. B. Chlor-Silber, Jod-Silber.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen benennt Berzelius nach der gewöhnlichen Weise; die verschiedenen Schweflungsstufen unterscheidet er aber durch die Zahlwörter: erste, zweite, dritte u. s. f. So sagt er z. B. erstes, zweites, drittes Schwefel-Antimon.

Unter den Verbindungen zusammengesetzter Körper miteinander erhalten jene der Säuren mit den Oxyden die früher gebräuchlichen Namen, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul. Ebenso werden die Ueberschüfse der Säure oder des Oxyds durch anderthalb, zweifach, dreifach u. s. w. oder durch halb, drittel, viertel u. s. f. unterschieden. Auch alle übrigen Verbindungen zusammengesetzter Stoffe bezeichnet Berzelius auf ähnliche Art, indem er nemlich aus dem Namen des electro-negativen (der Säure analogen) Bestandtheils ein Beiwort bildet. Es sollen z. B. die Verbindungen des Schwefel-Arseniks mit Schwefel-Kalium benannt werden. Statt der Namen: Einfachschwefelarsenik-Schwefelkalium, Anderthalbschwefelarsenik-Schwefelkalium, und Dritthalbschwefelarsenik-Schwefelkalium gebraucht er die Benennungen: unterarsenichtschwefliges Schwefelkalium, arsenichtschwefliges Schwefelkalium und arsenikschwefliges Schwefelkalium. Diese Namen beziehen sich, wie man sieht, auf jene der arsenichten Säure und der Arseniksäure. Der Grund hievon liegt darin, dafs jene Schweflungsstufen des Arseniks Aehnilchkeit in ihrer Zusammensetzung mit jener der beiden genannten Säuren haben. Die Menge des Schwefels im anderthalb und dritthalb Schwefelarsenik ist analog der Menge des Sauerstoffs in der arsenichten und Arsenik-Säure. Die Benennung unterarsenichtschwefliges Schwefelkalium bezeichnet endlich, wie nun fast für sich deutlich ist, die tiefste Schweflungsstufe des Arseniks, welche noch weniger Schwefel enthält, als die dem Sauerstoff der arsenichten

Säure entsprechende Quantität. Nach denselben Grundsätzen sind noch viele analoge Namen gebildet, z. B. Molybdänschwefliges Schwefeleisen; Kohlenschwefliges-Schwefelqueksilber; Wasserstoffschwefliges-Schwefelkalium u. a. Diese Benennungen bedürfen gewifs keiner nähern Erklärung.

Bei der Verbindung der Schwefel-Metalle untereinander geschieht es öfters, dafs auch der electropositive (dem Oxyde entsprechende) Bestandtheil in zwei verschiedenen Schweflungsstufen zugegen ist. So kann sich das einfach und das anderthalb Schwefeleisen mit dem dritthalb Schwefelarsenik vereinigen. Ein Beispiel wird am klarsten zeigen, wie Berzelius solche Verbindungen benennt. Der Name arsenikschwefliges Schwefeleisen bezeichnet die das einfach Schwefeleisen haltende Zusammensetzung, und arsenikschwefliger Eisenschwefel die Verbindung mit anderthalb Schwefeleisen. Kohlenschwefliges Schwefelzinn und Kohlenschwefliger Zinnschwefel bezeichnen das Schwefelkohlenstoff-Einfachschwefelzinn und Schwefelkohlenstoff Doppeltschwefelzinn.

Ueber einige andere, von Berzelius eingeführte Benennungen der Salze werde ich weiter unten sprechen.

Lateinische Nomenklatur.

Die Aerzte gebrauchen bekanntlich in Deutschland bei der Verordnung der Arzneien allgemein die lateinische Sprache. Ich mufs daher auch einige Worte über die Grundsätze der lateinischen Nomenklatur sagen.

Die Bildung der lateinischen Namen geschieht auf ganz ähnliche Weise, wie jene der deutschen.

Die einfachen Körper (die Elemente) endigt man gewöhnlich in *um* oder *ium*, z. B. *Oxygenium*, *Chlorium*, *Ferrum*, *Arsenicum*. Ausnahmen machen blofs die Namen *Sulphur* und *Phosphorus*. Die Verbindungen nichtmetallischer einfacher Stoffe mit Metallen benennt man so, dafs aus dem Namen des nichtmetallischen

Körpers ein Beiwort gemacht wird mit der Endung *atum*, z. B. *Hydrargyrum chloratum*, *Ferrum sulphuratum*. Weniger üblich ist es, den nichtmetallischen Stoff als Hauptwort zu gebrauchen mit der Endung in *idum* oder *etum*, z. B. *Chloridum hydrargyri*, *Sulphuridum ferri* oder *Chloretum antimonii*, *Sulphuretum plumbi*. Existiren mehrfache Verbindungen, so werden diese durch die Zahlwörter: *bi*, *tri*, *quadri* etc. unterschieden, z. B. *Hydrargyrum bichloratum* oder *Bichloridum hydrargyri*. Die erste Verbindung erhält kein Zahlwort; so heifst *Hydrargyrum chloratum* einfach Chlor-Queksilber. Enthält die Verbindung zwei nichtmetallische Stoffe, so überläfst man es der Willkühr, welcher zum Beiwort gemacht werden soll; man sagt z. B. bald *Sulphur chloratum*, bald *Chlorium sulphuratum*. Nach der andern Benennungs-Methode würde man ebenfalls willkührlich *Chloridum sulphuris* oder *Sulphuridum chlorii* sagen, u. s. w.

Die lateinische Nomenklatur der Oxyde kömmt ganz mit der deutschen überein, daher bedürfen die Namen: *Oxydulum*, *Oxydum*, *Hyperoxydulum*, *Hyperoxydum* keiner weitern Erklärung. Die Wörter: *Ferrum oxydulatum*, *Ferrum oxydatum*; *Manganium oxydulatum*, *Manganium oxydatum*, *Manganium hyperoxydatum* machen es ebenfalls von selbst deutlich, nach welcher Methode die Namen der verschiedenen Oxyde gewöhnlich gebildet werden. Weniger üblich ist es zu sagen: *Oxydulum Ferri*, *Oxydum Ferri*; *Oxydulum*, *Oxydum*, *Hyperoxydum Manganii*.

Die Benennung der Säuren stimmt wieder so ganz mit der deutschen überein, dafs ein einfaches Beispiel hierüber genügt. *Acidum hyposulphurosum*, *Acidum sulphurosum*, *Acidum hyposulphuricum*, *Acidum sulphuricum* sind, wie man sieht, blofse Uebersetzungen der Namen unterschweflige, schweflige, Unterschwefel und Schwefelsäure.

Auch die Verbindungen der Säuren mit den Oxyden werden gewöhnlich im lateinischen wie im deutschen benannt. *Ferrum sulphuricum oxydulatum*, *Ferrum*

sulphuricum oxydatum, *Hydrargyrum nitricum oxydulatum* und *oxydatum* bezeichnen, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd, salpetersaures Queksilberoxydul und Oxyd. *) Wenn nur ein Oxyd desselben Metalls sich mit Säuren vereinigt, läfst man den Zusatz *oxydulatum* oder *oxydatum* der Kürze wegen immer weg, weil dann keine Verwechslungen der Oxydationsstufen möglich sind. So sagt man kurz: *Zincum sulphuricum*, statt *Zincum sulphuricum oxydatum*.

Der Ueberschufs an Säure bei diesen Verbindungen wird durch *bi*, *tri*, *quadri etc.* angegeben: *Kali bisulphuricum*. Den Ueberschufs an Oxyd bezeichnet man gewöhnlich blofs durch das Nebenwort *sub*: *Plumbum subaceticum*, *Cuprum subaceticum*. Selten wird es nöthig zur Unterscheidung die Bruchzahlen zu gebrauchen, wie z. B. *Plumbum parte sexta aceticum*, sechstel essigsaures Blei.

Eine andere Methode, die Verbindungen der Säuren mit den Oxyden zu benennen, ist die der französischen Chemiker. Nach diesem Verfahren wird aus dem Namen der Säure ein Hauptwort gebildet. Dieses endigt sich in *as*, wenn nach der gewöhnlichen Methode die Benennung der Säure in *icum* ausgeht, und in *is* für die Säuren in *osum*. Ein Beispiel wird diefs klar machen. Der französich-lateinische Name für *Plumbum hyposulphurosum* ist: *Hyposulphis plumbi*; für: *Plumbum sulphurosum*: *Sulphis plumbi*; für: *Plumbum hyposulphuricum*: *Hyposulphas plumbi*, endlich für *Plumbum sulphuricum*: *Sulphas plumbi*. Berzelius modifizirt diese Methode dahin, dafs er z. B. sagt: *Sulphis plumbicus*, *Sulphas plumbicus*, also aus dem Namen des Metalls ein Beiwort macht, statt es in die zweite Endung zu setzen.

---

*) Die Endung *icum* bezeichnet also eine ganz andere Art von Verbindungen, als die Endung *atum*. Der Ausgang in *icum* nemlich wird für Verbindungen zweier zusammengesetzter Körper (für Salze) gebraucht, und jener in *atum* für die Verbindungen einfacher Stoffe.

Die übrigen Verbindungen zusammengesetzter Körper, wovon bis jetzt nur sehr wenige offizinell sind, werden nach folgendem Muster benannt: für Schwefelantimon-Schwefelcalcium: *Antimonium et Calcium sulphuratum*, oder *Calcium sulphurato-antimoniatum*.

Chemische Zeichen.

Am zweckmäfsigsten scheint es wohl hier, als Anhang zur Nomenklatur von der Bedeutung der chemischen Zeichen zu sprechen. Die alten Chemiker bedienten sich besonders häufig der Zeichensprache. Eine Menge dieser alten Zeichen sind zwar ganz aufser Gebrauch, manche aber werden auch jetzt noch, besonders von ältern Aerzten und Pharmaceuten angewandt. Es ist daher nicht überflüssig, diese kennen zu lernen.

In neuern Zeiten hat Berzelius eine eigenthümliche Zeichensprache eingeführt, welche fast allgemein angenommen wurde, da sie sehr einfach ist und äufserst bequem, um kurz die Bestandtheile zusammengesetzter Körper anzugeben. Auch diese neue Bezeichnungsweise müssen wir betrachten.

1. Aeltere chemische Zeichen.

Die Ordnung, in welcher ich die wenigen jetzt noch erwähnenswerthen unter diesen Zeichen anführe, möge die alphabetische sein, und zwar nach den lateinischen Namen der Stoffe.

+ Acidum.
🜁 Aer.
⊕ Aerugo.
○ Alumen.
♁ Antimonium.
▽ Aqua.
▽F Aqua fortis.
▽R Aqua regis.
☽ Argentum, Luna.
o-o Arscenicum.
☉ Aurum, Sol.
♆ Baryta.

Bismuthum.
Calx.
♀ Cuprum, Venus.
♂ Ferrum, Mars.
Fixum.
△ Ignis.
☿ Mercurius.
Nitrum.
Oleum aethereum.
Phosphorus.
Platinum.
♄ Plumbum, Saturnus.
Praecipitatum.
Pulvis.
Sal.
Sal ammoniacum.
□ Sapo.
Spiritus.
Spiritus Vini.
R Spiritus Vini rectificatus.
ff Spiritus Vini rectificatissimus.
♃ Stannum, Jupiter.
Sublimatum.
Sulphur.
Tartarus.
Terra.
Vitriolum. *)

2. Neuere chemische Zeichen von Berzelius.

Berzelius bedient sich zur Bezeichnung der verschiedenen einfachen Körper des grofsen Anfangs-Buchstabens ihrer lateinischen Namen. Haben zwei oder mehrere Namen denselben Anfangsbuchstaben, so wird zur Unterscheidung der darauf folgende Buchstabe oder ein Mitlauter aus dem Worte hinzugefügt. Nach diesem Grundsatze bedeuten die Zeichen:

Ag . Argentum.
Al . Alumium.
As . Arsenicum.
Au . Aurum.
B . Borium.
Ba . Barium.
Be . Beryllium. (Auch Gl . Glycinium.)
Bi . Bismuthum.
Br . Bromium.
C . Carbonium.
Ca . Calcium.
Cd . Cadmium.
Ce . Cerium.
Cl . Chlorium. (Auch Ch.)
Co . Cobaltum.

*) Eine ausführlichere Angabe dieser Zeichen findet man in den meisten ältern chemischen Werken.

Cr . Chromium. (Auch Chr.)
Cu . Cuprum.
F . Fluorium.
Fe . Ferrum.
H . Hydrogenium.
Hg . Hydrargyrum.
J . Jodium.
Jr . Jridium.
K . Kalium.
L . Lithium.
Mg . Magnesium.
Mn . Manganium.
Mo . Molybdaenum.
N . Nitrogenium. (Nitricum. Auch A. Azotum.)
Na . Natrium.
Ni . Niccolum.
O . Oxygenium.
Os . Osmium.
P . Phosphorus.
Pb . Plumbum.
Pd . Palladium.
Pt . Platinum.
R . Rhodium.
S . Sulphur.
Se . Selenium.
Si . Silicium.
Sn . Stannum.
Sr . Strontium.
St . Stibium (Antimonium.)
Ta . Tantalum.
Te . Tellurium.
Th . Thorium.
Ti . Titanium.
U . Uraninm.
W . Wolframium.
Y . Yttrium
Zn . Zincum.
Zr . Zirconium.

Sollen Verbindungen zweier einfacher Stoffe bezeichnet werden, so geschieht diefs dadurch, dafs man ihre Zeichen nebeneinander setzt. *SFe* (die Zeichen des Schwefels und des Eisens) bedeutet z. B. Schwefel-Eisen; *Cl Hg*, Chlor-Queksilber; *JPb*, Jod-Blei u. s. w. Um Verbindungen in mehreren Verhältnissen zu unterscheiden, werden die Zahlen, welche diese Verhältnisse angeben (die Mischungsgewichte) als Exponenten beigesetzt. So heifst $S^2 Fe$ doppelt Schwefel-Eisen; $Cl^2 Hg$ doppelt Chlor-Queksilber $Cl\,1\frac{1}{2}\,St$ anderthalb Chlor-Antimon.

Eine Ausnahme von dieser Bezeichnungsart macht BERZELIUS bei den Verbindungen mit Sauerstoff. Er deutet nemlich dieselben durch Punkte über dem Zeichen des mit Sauerstoff vereinigten Körpers an und die Zahl dieser Punkte

spricht zugleich die Verhältnifs-Mengen (die Mischungsgewichte) des Sauerstoffs aus. $\dot{Hg}$ heifst also Quecksilber mit einem Antheil Sauerstoff verbunden, Quecksilber-Oxydul; $\ddot{Hg}$, Quecksilber mit zwei Antheilen Sauerstoff, Quecksilber-Oxyd; $\dddot{S}$, Schwefel mit drei Sauerstoff, Schwefelsäure. Anderthalb Theile Sauerstoff werden so bezeichnet ∴ (Verhältnifs von 2. 3.) z. B. Eisenoxyd $\overset{\therefore}{Fe}$; dritthalb Theile Sauerstoff endlich durch ∴∴ (Verhältnifs von 2. 5.) z. B. Unterschwefelsäure $\overset{\therefore\therefore}{S}$.

Das Wasser bezeichnet Berzelius durch *Aq.*

Zahlen, welche links vor den Buchstaben (als Coeficienten) stehen, geben die Menge des Stoffes überhaupt an, nach der Zahl seiner Mischungsgewichte. (Wir werden später sehen, was man unter Mischungsgewicht versteht.) So bedeuten $2\,S$ zwei Antheile (Mischungsgewichte) Schwefel; $3\,\dot{Fe}$ drei Antheile Eisen-Oxydul; $2\,S^2Fe$ zwei Antheile doppelt Schwefeleisen; $4\,Cl^2Hg$ vier Antheile doppelt Chlor-Quecksilber u. s. w. Steht keine Zahl vor den Buchstaben, so bezeichnet diefs einen Antheil; z. B. Cl^2Hg: ein Antheil (Mischungsgewicht) doppelt Chlor-Quecksilber.

Verbindungen zusammengesetzter Körper untereinander werden ebenfalls durch Nebeneinanderstellung der Zeichen ihrer Bestandtheile angegeben. Das Zeichen der Schwefelsäure $\dddot{S}$, und jenes des Eisenoxyduls $\dot{Fe}$ nebeneinandergestellt, $\dddot{S}\,\dot{Fe}$, bedeuten folglich schwefelsaures Eisenoxydul; $\ddot{C}\,\dot{K}$ heifst kohlensaures Kaliumoxyd; $\dddot{S}^2\,\dot{K}$ doppelt schwefelsaures Kaliumoxyd u. s. w. Noch komplizirtere Verbindungen trennt man, der Deutlichkeit wegen, gewöhnlich durch das Zeichen +; z. B. $\dddot{S}\,\dot{Na} + 10\,Aq.$ schwefelsaures Natriumoxyd mit 10 Antheilen (Mischungsgewichten) Wasser; $3\,\dddot{S}\,\overset{\therefore}{Al} + \dddot{S}\,\dot{K} + 24\,Aq.$ drei schwefelsaures Alumiumoxyd mit schwefelsaurem Kaliumoxyd und 24 Wasser.

Zur Bezeichnung der organischen Substanzen gebraucht man öfters die grofsen Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen, und macht darüber einen Strich, wodurch sie von den Zeichen für die unorganischen Körper unterschieden werden. Nach dieser Methode heifst $\bar{A}$, *Acidum aceticum;* $\bar{C}$, *Acidum citricum;* $\bar{T}$, *Acidum tartaricum*, u. s. f. Oder aber man bezeichnet sie nach Art der unorganischen Stoffe, man setzt die Zeichen ihrer Bestandtheile nebeneinander mit den Exponenten, welche die Zahl der Mischungs-Gewichte derselben angeben. $C^4 O^5 H^{2\frac{1}{2}}$ ist nach diesem Verfahren die Formel für Weinsteinsäure, welche aus 4 Mischungsgewichten Kohlenstoff (*Carbonium*) 5 Sauerstoff (Oxygenium) und 2 ½ Wasserstoff (*Hydrogenium*) besteht.

Man bedient sich indessen ziemlich selten der Zeichen für die organischen Substanzen. Die wenigen Bemerkungen hierüber mögen daher genügen.

2. Allgemeine physische Eigenschaften der Körper.

Die verschiedenen Körper erscheinen uns in drei allgemeinen Hauptformen: fest, tropfbar-flüssig und elastisch-flüssig (gas- und dampfförmig.)

Fest werden jene Stoffe genannt, deren Theilchen nur durch eine gewisse Kraftanstrengung verschoben, auseinander getrieben werden können. Die festen Körper sind bald hart, bald weich, dehnbar oder spröd, zäh oder elastisch, alles Begriffe, welche keiner weitern Erklärung bedürfen.

Eine besonders merkwürdige Eigenschaft sehr vieler (jedoch nicht aller) fester Stoffe ist die, Krystalle zu bilden. Man nennt Krystall: einen Körper mit ebenen Flächen, die nach geometrischen Formen durch Winkel, Kanten und Ecken begrenzt sind. Die Gestalten der Krystalle sind

ungemein mannigfaltig, doch lassen sich dieselben auf wenige Grundformen zurükführen. Welches nun diese Grundformen seien und welche secundäre Formen sich daraus ableiten lassen, hierüber giebt eine eigene Wissenschaft, die Krystallographie, Aufschlufs. Eine Auseinandersetzung auch nur der Hauptlehren dieses in den neuern Zeiten so ausgebildeten Zweiges der Naturkunde würde uns viel zu weit führen, und eine oberflächliche Uebersicht wäre durchaus ohne Nutzen. Ich sehe mich daher genöthigt, über die Krystall-Lehre auf die Lehrbücher der Mineralogie zu verweisen und auf einige am Ende dieses Kapitels anzuführende Schriften.

Ueber die Art Krystalle künstlich darzustellen werde ich später sprechen.

Tropfbar-flüssige Körper werden jene genannt, deren Theilchen sich sehr leicht verschieben lassen, und die sehr grofse Neigung haben, die Kugelgestalt anzunehmen, Tropfen zu bilden. Die getrennten Theile tropfbar-flüssiger Körper vereinigen sich wieder mit der gröfsten Leichtigkeit, so wie sie in Berührung mit einander kommen, sie fliefsen zusammen. Die tropfbaren Flüssigkeiten lassen sich nur sehr schwer zusammendrücken, sie sind aber nicht incompressibel, wie man früher glaubte. Nach Perkins läfst sich z. B. das Wasser durch einen Druck, der 100 mal gröfser ist, als der gewöhnliche der atmosphärischen Luft, um ein Procent seines frühern Volums zusammenpressen, und durch einen Druck von 329 Atmosphären um 3 ½ Procent. (Gilb. Annal. XII. 173.)

Elastisch-flüssige Körper zeichnen sich dadurch aus, dafs eine äufserst leichte Verschiebbarkeit ihrer Theilchen statt findet, dafs sie nicht fähig sind Tropfen zu bilden, endlich dafs sie sehr kompressibel sind, und nach Aufhebung des Druckes sogleich wieder ihren vorigen Raum einnehmen, grofse Elastizität besitzen.

Man hat zwei Gattungen von elastischen Flüssigkeiten unterschieden: Gase und Dämpfe. Gase nannte man

früher elastisch-flüssige Stoffe, welche weder durch Druck noch durch Erkältung in den tropfbar-flüssigen oder festen Zustand übergeführt werden können, welche also permanent-elastisch sind. Beispiele hievon geben: die atmosphärische Luft, das Sauerstoff-Gas, das Wasserstoff-Gas u. s. w. Unter Dämpfen verstund man jene elastischen Flüssigkeiten, welche, durch obige Mittel, tropfbar-flüssig oder fest gemacht werden können, wie z. B. der Wasser-Dampf.

Diese Definition mufs jedoch itzt eine bedeutende Einschränkung erleiden, oder wenn man sie beibehält, können viele elastische Flüssigkeiten, welche früher den Namen Gase führten, jetzt nicht mehr so genannt werden. Faraday und Bussy haben nemlich gezeigt, dafs viele Substanzen, die man für permanent-elastisch hielt, durch grofsen Druck oder starke Erkältung tropfbar-flüssig werden. Es ist selbst aus diesen Thatsachen wahrscheinlich geworden, dafs kein Gas wirklich permanent-elastisch sei, obwohl es noch nicht gelungen ist, alle tropfbar-flüssig zu erhalten. Es wäre indessen zu voreilig, dieser Wahrscheinlichkeit wegen den Unterschied zwischen Gas und Dampf aufzuheben; diefs wird erst geschehen dürfen, wenn genaue Versuche hierüber entschieden haben. Nach dem jetzigen Stande der Untersuchungen müfsten also viele Stoffe, die man bisher Gase nannte, die Benennung Dämpfe erhalten. Dieses Verfahren wäre aber darum unzweckmäfsig, weil eine solche Namen-Aenderung mit Recht nicht allgemein adoptirt würde, also zu Verwirrungen in der Nomenklatur Anlafs gäbe, und weil spätere Versuche sehr wahrscheinlich die Rückkehr zu den alten Namen nothwendig machten. Es scheint daher am besten, eine Aenderung in der Definition von Gas und Dampf vorzunehmen, und diese dürfte auf folgende Weise gegeben werden:

Gase sind elastische Flüssigkeiten, die entweder permanent-elastisch bleiben, oder erst durch einen Druk, welcher den gewöhnlichen der atmosphärischen Luft übersteigt,

oder einen Kälte-Grad, der unter 0° liegt, in den tropfbar-flüssigen oder festen Zustand übergehen.

Dämpfe sind elastische Flüssigkeiten, welche schon bei dem gewöhnlichen Luftdruck oder bei einer Temperatur von 0° und darüber tropfbar-flüssig werden können.

Ueber die innere Natur der Körper und die Ursache ihres verschiedenen physischen Zustandes, des festen, tropfbar- und elastisch-flüssigen, haben die Gelehrten zwei Ansichten aufgestellt: die atomistische und die dynamische.

Nach der atomistischen Lehre mufs man sich die Körper als aus kleinen Theilchen zusammengesetzt denken, welche nicht weiter trennbar sind. Diese möglichst kleinen Theilchen der Materie werden Atome genannt. Aus der Untheilbarkeit der Atome und der für sich klaren Thatsache, dafs nicht zwei Körper zugleich den nemlichen Raum ausfüllen können, folgt nothwendig, dafs die Atome nicht ineinander, sondern nebeneiander gelagert sein müssen. Je näher nun diese kleinsten Theilchen nebeneinander liegen, desto gröfser ist die Dichtigkeit der Körper. Bei festen Stoffen berühren sich also die Atome unmittelbar oder liegen sich doch wenigstens (bei weichen Körpern) sehr nahe; bei Flüssigkeiten oder Gasen und Dämpfen sind sie aber durch kleinere oder gröfsere leere, nur Wärmestoff haltende, Räume von einander entfernt. Die Stellung der Atome erklärt also den verschiedenen physichen Zustand. Das Zusammenhalten der Körper bei Gegenwart von leeren Zwischenräumen bewirkt die allgemeine Anziehungskraft. — Diese Hypothese scheint der Natur am angemessensten; wir werden sie daher unsern Betrachtungen zum Grunde legen.

Nach der dynamischen Ansicht besteht die Materie nicht aus kleinsten Theilchen, Atomen, sondern sie bildet ein zusammenhängendes Ganzes, und dieses ist mit zwei Grundkräften begabt, der Anziehungs- und Abstofsungs-Kraft. Herrscht die Anziehungskraft vor, so sind die Körper fest, und prädominirt die Abstofsungskraft, so sind sie tropfbar oder elastisch-flüssig. Würde die Anziehungskraft

allein herrschend, so müfste der Körper zu einem mathematischen Punkt, d. h. zu nichts zusammengezogen werden, und bliebe die abstofsende Kraft allein thätig, so würde der Körper bis ins Unendliche ausdehnbar oder theilbar. In diesen beiden Fällen wäre die Materie nicht sinnlich wahrnehmbar; sie existirt daher für uns nur durch das Dasein und den Kampf ihrer beiden Grundkräfte. — Diese Hypothese gehört zu sehr in das Gebieth der speculativen Physik, als dafs ich sie hier adoptiren und einer nähern Kritik unterwerfen könnte.

Hauy, R. J., Traité de Mineralogie. 1822. I. Traité de Cristallographie.

Weiss, Chr. Sam., Uebersichtliche Darstellung der verschiedenen natürlichen Abtheilungen der Crystallisationssysteme, in den Abhandl. d. phys. Cl. d. Berl. Ak. 1814--15. S. 290--336. Ferner: 1816--17. S. 286. u. f.

Hausmann, J. F. L., Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. Göttingen. 1821.

Mohs, Fr., Charakteristik des naturhistorischen Mineral-Systems. 1821. -- Grundrifs der Mineralogie. Dresd. 1822. I.

Leonhard, K. C., Handbuch der Oryktognosie. Heidelb. 1826.

Faraday, Phil. Transact. 1823. 160 u. 189. übers. in Schweigg. Journ. 38. 116.

Bussy, Journ. de Pharm. 1824. u. Magazin f. Pharm. VII. 160.

3. Allgemeine chemische Eigenschaften der Körper.

Wenn wir die Mischung der Körper untersuchen, so bemerken wir, dafs eine gewisse Zahl derselben bisher nicht weiter zerlegt werden konnte, dafs es nicht gelang noch einen andern Stoff aus ihnen auszuscheiden. Diese bisher nicht zerlegten Substanzen nennt man einfache Körper oder Elemente. Ein solches Element ist z. B. der Schwefel; unterwirft man auch diesen Stoff allen nur möglichen Operationen, so läfst sich darin nichts anderes finden, als

eben wieder Schwefel. — Die Zahl der bis jetzt entdekten einfachen Körper beträgt 53; ich werde sie später namentlich aufzählen. Diese Elemente sind entweder nichtmetallische Körper oder Metalle.

Die einfachen Stoffe können sich auf mannigfaltige Weise chemisch untereinander verbinden. Eine chemische Verbindung unterscheidet sich von einem blofs mechanischen Gemeng durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist nach bestimmten, sich immer gleich bleibenden Verhältnissen gebildet.
2) Ihre Eigenschaften sind von jenen der Bestandtheile wesentlich verschieden.
3) Die einzelnen Stoffe einer chemischen Verbindung können nicht durch mechanische Mittel wieder von einander getrennt werden.

Als Beispiel einer chemischen Verbindung führe ich das schwefelsaure Natron (das sogenannte Glaubersalz) an. Dieser Körper enthält immer die gleichen Mengen Schwefelsäure und Natron, nicht allenfalls bald etwas mehr, bald etwas weniger. Die Schwefelsäure ist für sich ein heftiges Aetzmittel, und ebenso das Natron. Im Glaubersalz vereinigt bilden sie aber ein neues Ganzes, das durchaus nicht mehr ätzend wirkt, sondern, wie bekannt, nur gelinde abführend. Es gelingt nicht durch die feinsten mechanischen Mittel in dem schwefelsauren Natron die Schwefelsäure von dem Natron zu trennen.

Die durch chemische Verbindung einfacher Stoffe erzeugten zusammengesetzten Körper sind im unorganischen Reich meistens binäre, seltener ternäre oder mehrfachere Verbindungen, im organischen aber gewöhnlich ternäre und oft quaternäre. Sehr häufig vereinigen sich dann wieder solche Körper, besonders binäre, untereinander. In diesem Falle nennt man jeden einzelnen zusammengesetzten Körper der Verbindung den nähern Bestandtheil, und das Element der zusammengesetzten Stoffe den entferntern. Ein Beispiel möge diefs deutlicher machen. Das schwefelsaure Eisenoxyd enthält

zwei binäre Verbindungen: Schwefelsäure, bestehend aus Schwefel und Sauerstoff, und Eisenoxyd, bestehend aus Eisen und Sauerstoff. In diesem schwefelsauren Eisenoxyd sind nun die Schwefelsäure und das Eisenoxyd die nähern, Schwefel, Eisen und Sauerstoff aber die entfernteren Bestandtheile.

Viele zusammengesetzte Körper zeigen in ihren Eigenschaften grofse Aehnlichkeit untereinander, so dafs sie dadurch gewissermafsen natürliche Familien oder Klassen bilden. Wir wollen die Hauptcharaktere einiger derselben, deren Begriffsbestimmung nicht schon für sich deutlich ist, näher betrachten.

Die Säuren sind zusammengesetzte Körper, welche meistens einen sauren Geschmack besitzen, die blaue Farbe des Lakmus *) fast immer röthen, mit Metalloxyden sich verbinden und aus diesen Verbindungen an den positiven Pol der galvanischen Säule gezogen werden. Von diesen Merkmalen sind die zwei letzten, die Fähigkeit sich mit Oxyden zu vereinigen und das Auftreten am positiven Pol ganz charakteristisch und constant. Die zwei ersten Charaktere, den sauren Geschmak und die Röthung des Lakmus, besitzen zwar die meisten, doch nicht alle Säuren. Jene des unorganischen Reichs sind am häufigsten binäre Verbindungen aus einem Element und Sauerstoff (Sauerstoff-Säuren) bisweilen auch aus einem Element und Wasserstoff (Wasserstoff-Säuren.) Seltener findet man unorganische Säuren aus drei oder gar vier Elementen zusammengesetzt. Die Säuren des organischen Reichs hingegen sind gewöhnlich, wie überhaupt die organischen Stoffe, dreifache oder vierfache Verbindungen.

Basen sind zusammengesetzte Körper, welche sich mit Säuren verbinden können, und aus dieser Verbindung am ne-

---

*) Lakmus nennt man eine Pflanzenfarbe aus *Croton tinctorium L.* und *Roccella tinctoria Ach.* erhalten. Man bereitet davon zur Prüfung (Reaction) auf Säuren eine Lösung in Weingeist, die Lakmus-Tinktur, und damit blau gefärbte Papiere.

gativen Pol der Säule abgeschieden werden. Im weitern Sinne nennt man auch den elektropositiven Bestandtheil jeder Verbindung ihre Basis.

Alkali wird jeder zusammengesetzte Körper genannt, welcher einen scharfen, ätzenden Geschmak besitzt, die gelbe Farbe der Curcuma-Wurzel (Curcuma-Papier) bräunt, sich in Wasser auflöst und begierig mit Säuren vereinigt. Zu den Alkalien des Mineralreichs rechnet man mehrere Metall-Oxyde und das Ammoniak.

Die Benennung Legirung giebt man den Verbindungen der Metalle untereinander. Enthält die Metall-Verbindung aber Queksilber, so heifst sie Amalgam.

Eine besonders wichtige und grofse Reihe von zusammengesetzten Körpern bilden die Salze. Bis auf die neuesten Zeiten definirte man die Salze, als Verbindungen von Säuren mit Basen, unter welchen letztern man die Metalloxyde, das Amoniak und einige organische Substanzen verstand. Diese Begriffs-Bestimmung hat aber jetzt, vorzüglich durch die Untersuchungen von Berzelius, von Bonsdorff und Boullay, eine bedeutende Erweiterung erlitten. Welche Stoffe man jetzt Salze nennen müsse, hierüber sind die Chemiker noch nicht vollkommen einig. Mir scheint es am zweckmäfsigsten, den Begriff von Salz, nach den Ansichten von Bonsdorff und Boullay, auf folgende Weise zu definiren:

Salze nennt man die Verbindungen zweier zusammengesetzter unorganischer Körper untereinander und die Verbindungen organischer Säuren und Basen unter sich oder mit den zusammengesetzten unorganischen Stoffen.

Zur Erläuterung dieses Begriffes mögen folgende Beispiele dienen. Die Schwefelsäure ist kein Salz, weil sie zwei einfache (nicht zwei zusammengesetzte) Körper enthält, Schwefel und Sauerstoff; ebenso wenig kann das aus Kupfer und Sauerstoff bestehende Kupferoxyd ein Salz genannt werden. Ein solches entsteht aber durch die Vereinigung dieser beiden zusammengesetzten Stoffe, der Schwefel-

säure und des Kupferoxyds. Schwefel-Antimon und Schwefel-Kalium sind zwei für sich bestehende binäre Verbindungen; vereinigen sie sich mit einander, so entsteht ein Salz. Chlor-Queksilber ist wieder kein Salz, sondern eine Verbindung zweier Elemente; es kann aber durch die Vereinigung mit einem andern zusammengesetzten Körper, z. B. Chlor-Kalium zum Salze werden. Endlich führe ich noch als Beispiele von organischen Salzen an, die Verbindungen der Essigsäure mit Metalloxyden und mit einer organischen Base, dem Morphin.

Die eben gegebene Definition eines Salzes läfst, vorzüglich in Beziehung auf die organischen Substanzen, manche Einwendung zu. Ich sehe indessen gegenwärtig nicht ein, wie sich eine bestimmtere und schärfere geben liefse.

Die Menge der zusammengesetzten Körper ist so grofs, dafs durch ihre wechselseitigen Verbindungen eine ungemein bedeutende Anzahl von Familien, Gattungen und Arten der Salze entstehen mufs. Man ist noch weit davon entfernt, auch nur die Familien, geschweige denn die übrigen Abtheilungen der Salze vollständig zu kennen. Ich mufs mich hier darauf beschränken, nur die wichtigsten Familien aufzuzählen. Diese sind folgende:

1. Sauerstoff-Salze, Verbindungen zweier oxydirter Körper, gewöhnlich einer Säure und eines Metalloxyds, z. B. schwefelsaures Eisenoxyd, kohlensaures Kupferoxyd; oder seltener nur eines oxydirten Stoffes mit einem andern zusammengesetzten Körper: Antimonoxyd - Chlorantimon.

2. Wasserstoff-Salze, Verbindungen des (wasserstoffhaltigen) Ammoniaks mit oxydirten Körpern oder Wasserstoff-Säuren: kohlensaures Ammoniak, salzsaures Ammoniak, Kupferoxyd-Ammoniak.

3. Schwefel-Salze, Vereinigungen der Schwefel-Verbindungen miteinander: Schwefelantimon - Schwefelkalium. — Verbindungen des Schwefel - Wasserstoffs und des Schwefel - Kohlenstoffs mit Schwefelmetallen.

4. Chlor-Salze, Vereinigungen der Chlor - Verbindungen untereinander: Chlorqueksilber - Chlorkalium. Salz-

saures Doppeltchlorqueksilber. (Die Verbindungen des salzsauren Ammoniaks mit Chlor-Metallen können als Anhang zu dieser Familie betrachtet werden).

5. Jod-Salze, Vereinigungen der Jod-Verbindungen unter sich: Jodsilber-Jodkalium. Hydriodsaures Doppelt-Jodqueksilber.

6. Organische Salze, Verbindungen organischer Säuren oder Basen.

Ganz ähnliche, für medizinische Chemie aber nicht wichtige, Familien sind: die Selen-Salze, Tellur-Salze, Brom-Salze und Fluor-Salze. Ferner gehören hieher die Verbindungen von Chlorqueksilber mit Jodqueksilber, (Chlorjod-Salze) von Chlorsilber oder Jodsilber mit Cyankalium, von Cyanqueksilber mit Jodkalium, mehrere von Löwig dargestellte Brom-Verbindungen u. s. w. Ohne Zweifel lassen sich auch noch manche ganz neue Familien bilden, die man bis jetzt noch nicht dargestellt hat.

Wir wollen nun sehen, was man Gattung und Art bei den Salzen nennen kann.

Bei den Sauerstoff-Salzen, um gleich durch einen bestimmten Fall deutlicher zu werden, bilden die Salze mit der nemlichen Säure einerseits, und andererseits die mit dem nemlichen Oxyde eine Gattuug. So gehören z. B. die schwefelsauren, salpetersauren, kohlensauren Salze zu besonderen Gattungen; ferner die Salze von Kali (Kalium-Oxyd) Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w.

Die Art bildet die Verbindung eines bestimmten electro-negativen mit einem bestimmten electro-positiven zusammengesetzten Körper, z. B. einfach schwefelsaures Kali, doppelt schwefelsaures Kali. Anderthalbschwefelantimon-Schwefelkalium, Dritthalbschwefelantimon-Schwefelkalium. Jedes als eigenthümliches Individuum, wenn ich so sagen darf, auftrettende Salz ist folglich Art. *)

---

*) Es ist daher gewifs logischer, die Salze mit Ueberschufs an

Der verschiedene Wassergehalt mag endlich als die A b a r t, Varietät, bildend angesehen werden. Hiernach wäre wasserhaltiges schwefelsaures Natron, Varietät der Art: wasserfreies schwefelsaures Natron. Der Wassergehalt kann darum als die Varietät hervorbringend betrachtet werden, weil er keine wesentlichen Veränderungen in den c h e m i s c h e n Eigenschaften des Salzes bewirkt.

Klassifiziren wir nach dieser Charakteristik die Art: schwefelsaures Bleioxyd, so gehört sie zur Familie der Sauerstoff-Salze, und zu der Gattung schwefelsaure Salze, oder Bleioxyd-Salze.

Eine ganz besondere Gattung von Salzen bilden die V e r b i n d u n g e n d e s W a s s e r s m i t z u s a m m e n g e s e t z t e n K ö r p e r n, in welchen das Wasser bald der electronegative, bald der positive Bestandtheil ist. Diese Verbindungen hat man H y d r a t e genannt. Obwohl diese Stoffe wirklich salzartiger Natur sind, so scheint es doch nicht nothwendig, ihren Namen zu ändern. Es mufs nur noch bemerkt werden, dafs man auch einigen wenigen Verbindungen des Wassers mit e i n f a c h e n Körpern, z. B. mit Chlor, die Benennung Hydrate giebt.

D o p p e l s a l z e endlich nennt man die Verbindungen zweier Salze untereinander, wovon das eine sich negativ verhält und das andere positiv. Sie enthalten meistens die nemliche Säure, aber verschiedene Basen. Ein Beispiel hierüber liefert ein bekanntes Sauerstoff-Salz, der sogenannte Alaun. Dieser Körper ist eine Verbindung von schwefelsaurer Thonerde (negativer Bestandtheil) mit schwefelsaurem Kali (positiver Bestandtheil).

Die Legirungen von mehreren Metallen können darum nicht Salze genannt werden, weil, wie es scheint, sich dort

---

Säure oder Basis als eigene Arten aufzuführen, statt sie als Unterarten der Verbindung aus gleichen Antheilen, Mischungsgewichten, zu betrachten.

nicht je zwei und zwei Verbindungen, eine negative und positive, mit einander vereinigt haben.

Es bleibt uns nun noch übrig die Charakteristik und Eintheilung der Salze von Berzelius kennen zu lernen.

Berzelius leitet den Begriff von Salz nicht von der Zusammensetzung ab, sondern von der neutralen, indifferenten Beschaffenheit der Verbindung. Ich glaube, diefs dadurch am deutlichsten machen zu können, dafs ich die eigenen Worte des berühmten Chemikers anführe.

„Wenn sich (sagt er in dem sechsten Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften S. 185.) Natrium mit Chlor vereinigt, so entsteht das charakteristischste aller Salze, das Kochsalz, wenn sich aber Natrium mit Sauerstoff verbindet, so entsteht kein Salz, sondern ein Körper, der erst in Verbindung mit einer Säure dem Kochsalze analoge Eigenschaften bekommt. Der Begriff, welcher mit dem Worte Salz verbunden werden soll, kann also nicht von der Zusammensetzung abgeleitet werden, weil das Salz im ersteren Falle aus zwei einfachen Körpern und im letzteren aus zwei Oxyden besteht. Der Begriff von dem, was ein Salz ist, mufs folglich von der Art von electrisch-chemischer Indifferenz hergenommen werden, die von den Chemikern von Alters her recht passend Neutralität genannt worden ist, und die durch die Vereinigung der Körper, ohne Rücksicht auf die Elemente, woraus die neutrale Verbindung besteht, hervorgebracht wird. Betrachten wir dann die für einfach angesehenen Körper, hinsichtlich der salzartigen Verbindungen, welche sie eingehen können, so finden wir, dafs sie zuerst in electronegative und in electropositive zerfallen. — Die ersteren davon, die electronegativen, theilen sich in drei Klassen: 1) Die erste begreift die Körper, welche, mit den electropositiven vereinigt, unmittelbar Salze hervorbringen, und die ich defshalb Salzbilder (*Corpora halogenia*) nenne. Diese sind Chlor, Brom, Jod und Fluor. 2) Die zweite besteht aus solchen, welche mit den electropositiven Körpern Salzbasen und mit der dritten

Abtheilung der electronegativen Säuren (wenn auch nicht immer saure, doch von einer den Säuren analogen Natur) bilden, die dann, unter sich vereinigt, Salze hervorbringen. Diese Körper nenne ich Basen- und Säurebilder, oder, der Kürze wegen, blofs Basenbilder (*Corpora amphigenia*), und zu diesen gehören Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. 3) Die dritte besteht aus den übrigen Metallen, welche mit der zweiten Abtheilung Säuren (und bisweilen auch sehr schwache Basen) bilden."

„Die electropositiven Körper machen nur eine einzige Reihe aus, ungeachtet sie weit zahlreicher sind. Sie geben, mit der ersten Klasse der negativen, Salze, mit der zweiten Salzbasen, und mit der dritten Legirungen."

Nach dieser Charakteristik theilt Berzelius die Salze in zwei Klassen:

1. Haloidsalze, Verbindungen eines Metalls mit einem Salzbilder, Chlor, Brom, Jod und Fluor. (Die binären Verbindungen dieser Stoffe sind also hiernach Salze.)

Basisches Haloidsalz nennt Berzelius die Verbindung eines Chlor, Brom, Jod oder Fluor-Metalles mit dem Oxyd des gleichen Metalls, z. B. Antimonoxyd-Chlorantimon. Ein saures Haloidsalz ist die Verbindung eines Haloidsalzes mit der entsprechenden Wasserstoff-Säure, z. B. saures Gold-Chlorid, Verbindung von Chlor-Gold mit Chlorwasserstoffsäure. Chlor, Brom, Jod und Fluor-Salze, nach der Eintheilung, welche ich adoptire, nennt Berzelius doppelte Haloidsalze. Ein solches wäre z. B. das Doppeltchlorqueksilber-Chlorkalium.

2. Amphidsalze, Verbindungen zweier zusammengesetzter Stoffe, eines electronegativen und eines positiven, welche Basenbilder enthalten. Da es vier Basenbilder giebt, so zerfallen die Amphidsalze in vier Abtheilungen: Sauerstoffsalze, Schwefelsalze, Selensalze und Tellursalze. Hieher gehören also die Verbindungen der Säuren mit den Metalloxyden, die Verbindungen der Schwefel, Selen und Tellur-Metalle untereinander.

Ich bin weit entfernt, entscheiden zu wollen, welche Meinung über die Natur der Salze die richtigere sei, die von Berzelius aufgestellte, oder die von mir angenommene, welche sich auf die Versuche und Ansichten von Bonsdorff und Boullay gründet. Den Hauptunterschied in beiden Betrachtungsarten macht die Beantwortung der Frage: sind die einfachen Chlor, Brom, Jod und Fluor-Metalle (die Haloidsalze) wegen ihren salzähnlichen Eigenschaften wirkliche Salze, oder können sie nicht so genannt werden, weil sie in ihrer Zusammensetzung von den übrigen Salzen ganz verschieden sind? Ich zweifle sehr, dafs die Chemiker je allgemein darüber einig werden, ob die Analogie in den Eigenschaften oder die Analogie in der Zusammensetzung das Klassifications-Princip bilden soll. Jede Meinung wird beachtenswerthe Gründe für sich anführen können. Man mufs sich indessen für eine Ansicht aussprechen, und mir scheint die Charakteristik nach der Zusammensetzung, weil ich diese für die wesentlichste chemische Eigenschaft halte, den Vorzug zu verdienen.

(Von einer ganz alten Eintheilung der Sauerstoff-Salze in Neutral, Mittel und Metall-Salze später, bei der allgemeinen Geschichte der Sauerstoff-Salze.)

Berzelius, J. J., Poggend. Annal. VI. 425. — Ferner 6ter Jahresb. S. 185. u. 7ter Jahresb. S. 137 u. f.

v. Bonsdorff, P. A., Annales de Chim. XXXIV. 142. u. Pogg. Ann. 87. S. 123. — Ferner: Pogg. Ann. 17. S. 115.

Boullay, P., Ann. de Chim. XXXIV. 337.

Nachdem wir nun die Vorbegriffe durchgegangen haben, welche zur Kenntnifs der chemischen Eigenschaften der Körper nöthig sind, gehen wir zur Betrachtung der allgemeinen Gesetze chemischer Verbindungen über.

Verwandtschaft.

Wenn todte Materien Thätigkeit äufsern, so müssen sie nothwendig durch eine fremde Kraft in Bewegung gesetzt werden. Bei allen chemischen Verbindungen sehen wir nun solche Thätigkeits-Aeufserungen, eine Bewegung der Materie, eine innige Vereinigung derselben, eine Veränderung ihrer Eigenschaften. Es mufs folglich ein Agens vorhanden sein, das diese Phänomene hervorbringt.

Die Kraft, welche die chemische Verbindung bewirkt, nennt man Verwandtschaft.

Bevor wir die Natur dieser Kraft untersuchen, bevor wir zu bestimmen suchen, ob sie vielleicht mit einer schon bekannten Kraft übereinkomme, wollen wir ihre wichtigsten Erscheinungen durchgehen.

Die Stärke der Verwandtschaft, die Menge dieser Kraft, ist bei den verschiedenen Körpern verschieden. — Kommen nun mehrere Stoffe mit einander in Berührung, so verbinden sich in der Regel jene miteinander, welche die gröfste Verwandtschaft besitzen, jene, in welchen diese Kraft in reichlichster Quantität enthalten ist.

Dieses Gesetz giebt schon ziemlich deutlich die Methode an, nach welcher man den Verwandtschafts-Grad der verschiedenen Körper zueinander bestimmen kann. Man bringt z. B. einen Körper A in Berührung mit mehreren andern: B, C, D u. s. w. Bemerkt man, dafs B sich vorzugsweise mit A vereinigt, so zwar, dafs wenn schon Verbindungen zwischen A und C, oder A und D erfolgt sind, durch den Zusatz von B die Körper C und D ausgeschieden werden, und die Verbindung AB entsteht, so sagt man unter diesen Stoffen hat B zu A die gröfste Verwandtschaft. *) Es soll, um ein bestimmtes Beispiel zu nehmen, ausgemittelt

---

*) Wenn unter mehreren Körpern einer sich vorzugsweise mit einem andern verbindet, so scheint es, dafs dieser eine den zweiten gleichsam wähle; daher der Ausdruck: Wahlverwandtschaft.

werden, welcher Körper die meiste Affinität zur Schwefelsäure habe. Man setzt nun allenfalls zu Schwefelsäure, Eisenoxyd, und bemerkt, dafs sich die beiden Stoffe verbinden, sie haben also Verwandtschaft zu einander. Zu diesem neu gebildeten schwefelsauren Eisenoxyd wird Ammoniak gebracht. Es vereinigt sich mit der Schwefelsäure und treibt das Eisenoxyd aus; seine Affinität zur Schwefelsäure ist also gröfser, als die des Eisenoxyds. Man mischt zu dem erhaltenen schwefelsauren Ammoniak, Kali. Es bildet sich schwefelsaures Kali, und Ammoniak wird frei; folglich hat Kali eine gröfsere Verwandtschaft zur Schwefelsäure, als Ammoniak, somit auch eine gröfsere, als Eisenoxd. Endlich bringt man zu dem schwefelsauren Kali Baryt, und erhält schwefelsauren Baryt, Kali wird ausgetrieben. Baryt hat also eine noch stärkere Verwandtschaft zur Schwefelsäure, als Kali, daher auch als Ammoniak und Eisenoxyd. Das Resultat dieser Versuche wäre also: dafs jene vier Stoffe in folgender Ordnung zu Schwefelsäure verwandt sind: am meisten Baryt, dann Kali, hierauf Ammoniak und endlich Eisenoxyd.

Diese Affinitätsreihe läfst sich durch folgende Tabelle deutlich machen:

Schwefelsäure.

Baryt.
Kali.
Ammoniak.
Eisenoxyd.

Durch diese Tabelle wird zugleich ein Beispiel gegeben wie die Verwandtschafts-Tafeln konstruirt sind. Es ist gewifs überflüssig, noch etwas zur Erläuterung beizufügen.

So leicht und sicher es scheint, nach der angeführten Methode den Verwandtschaftsgrad zu messen, so stöfst man doch bei der Ausführung auf Schwierigkeiten, welche die Resultate häufig unsicher und nicht für alle Fälle gültig

machen. Wir werden nemlich weiter unten sehen, dafs verschiedene Umstände und besondere Kräfte nicht selten modifizirend auf die Verwandtschafts-Aeufserungen wirken. Diese Modificationen bringen nun so viele Ausnahmen von der allgemeinen Regel hervor, dafs die Verwandtschafts-Tafeln dadurch nur eine sehr beschränkte Gültigkeit erhalten. Man findet daher diese Tabellen in den neuern chemischen Werken mit Recht nicht mehr oder nur sehr selten, und es ist überhaupt besser und leichter, den Verwandtschaftsgrad der Körper im Allgemeinen durch die tägliche Praxis kennen zu lernen, als durch das mühsame und mechanische Einstudiren von Verwandtschafts-Tabellen.

Bei den chemischen Verbindungen zeigen sich einige Grund-Phänome, die man durch Aufstellung von drei Verwandtschafts-Fällen unterschieden hat: die einfache, die doppelte oder mehrfache, und die prädisponirende Verwandtschaft.

Einfache Verwandtschaft. — Wenn drei einfache oder zusammengesetzte Körper aufeinander einwirken, und es entsteht hiedurch nur eine neue Verbindung, so ist diefs ein Fall von einfacher Verwandtschaft.

Es seien zwei Körper, Schwefelsäure und Kupferoxyd, miteinander verbunden, und man bringe dazu den dritten Körper, Kali, so wird sich dieses Kali mit der Schwefelsäure vereinigen, und das Kupferoxyd wird abgeschieden werden. Man sieht, dafs bei diesem Versuche nur eine neue Verbindung entstund, das schwefelsaure Kali, dafs das Kupferoxyd blofs ausgeschieden wurde, ohne eine Verbindung einzugehen; diefs ist somit ein Fall von einfacher Verwandtschaft. Mischt man zu kohlensaurem Kali Schwefelsäure, so vereinigt sich diese mit dem Kali, zu schwefelsaurem Kali, und die Kohlensäure wird frei. Auch dieses Beispiel ist ein Fall der einfachen Verwandtschaft, weil nur eine neue Verbindung entsteht, das schwefelsaure Kali, und die Kohlensäure, ohne sich mit einem andern Körper vereinigt zu haben, entweicht.

Doppelte oder mehrfache Verwandtschaft. — Dieser Fall tritt ein, wenn durch die Wirkung zweier oder mehrerer zusammengesetzter Körper *zwei oder mehrere neue Verbindungen* entstehen. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt zusammengebracht, so vereinigt sich die Schwefelsäure des schwefelsauren Natrons mit dem Baryt des salpetersauren Baryts, und das Natron des schwefelsauren Natrons mit der Salpetersäure des salpetersauren Baryts, wodurch *zwei* neue Verbindungen entstehen: schwefelsaurer Baryt und salpetersaures Natron. Diefs ist somit ein Fall von doppelter Verwandtschaft. Die angeführte Zersetzung läfst sich durch folgendes Schema kurz angeben:

Schwefelsäure - Natron.

Salpetersäure - Baryt.

Die Richtung der Punkte zeigt an, welche Stoffe sich bei der Zersetzung neu miteinander verbunden haben.

Ein zweites Beispiel von doppelter Verwandtschaft giebt die Wirkung des chromsauren Kalis auf essigsaures Bleioxyd:

Chromsäure - Kali.

Essigsäure - Bleioxyd.

Es entstehen hiebei wieder zwei neue Verbindungen: chromsaures Bleioxyd und essigsaures Kali.

Bilden sich bei solchen Zersetzungen drei oder noch mehr neue Verbindungen, ein ziemlich seltener Fall, so ist diefs ein Beispiel von mehrfacher Verwandtschaft, die übrigens im Wesentlichen mit der doppelten übereinkömmt.

P r ä d i s p o n i r e n d e V e r w a n d t s c h a f t. — Man nennt die Verwandtschaft prädisponirend, wenn die Zersetzung eines Körpers durch einen andern erst bei Zusatz eines dritten erfolgt, und zwar darum erfolgt, weil dieser dritte Körper bedeutende Affinität zu der Verbindung besitzt, welche sich durch die Wirkung des zweiten auf den ersten bilden kann. Ein Beispiel wird diefs ohne Zweifel deutlicher machen. Bringt man zu Wasser, das aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, einen zweiten Körper, Eisen, so zeigt sich keine Wirkung dieser Stoffe aufeinander. (Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff ist nemlich gröfser, als zum Eisen.) So wie man aber Schwefelsäure, den dritten Körper, zu der Flüssigkeit mischt, so erfolgt Zersetzung; der Wasserstoff scheidet sich gasförmig, unter Aufschäumen (Aufbrausen) aus, und der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul. Dieses Eisenoxydul geht endlich in Verbindung mit der zugesetzen Schwefelsäure, zu schwefelsaurem Eisenoxydul. Die Verbindung des Sauerstoffs aus dem Wasser mit dem Eisen erfolgt bei dem Zusatz der Schwefelsäure defswegen, weil die Schwefelsäure grofse Verwandtschaft zum Eisenoxydul hat, und sich dieses durch jene Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Eisen bilden kann. Die k ü n f t i g e Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Eisenoxydul bewirkt also die Bildung dieses Oxyduls, und darum, weil hier die Affinität schon zum voraus wirkt, hat man sie prädisponirend genannt.

Das allgemeine Gesetz, dafs jene Körper sich vorzugsweise miteinander verbinden, welche die gröfste Verwandtschaft haben, erleidet öfters Modificationen, deren Kenntnifs wir besonders den Untersuchungen von Berthollet verdanken. Die Umstände, welche die Verwandtschaft modifiziren, d. h. sie bald befördern, bald ihr entgegenwirken, sind folgende:

1. D i e T e n d e n z, e i n e u n l ö s l i c h e o d e r s c h w e r l ö s l i c h e V e r b i n d u n g z u b i l d e n. — Wenn die Auflösungen zweier zusammengesetzter Körper in Berührung

kommen, und durch ihre wechselseitige Zersetzung eine neue unlösliche oder schwerlösliche Verbindung entstehen kann, so bildet sich diese, auch wenn die Bestandtheile derselben nicht die gröfste Verwandtschaft zu einander haben. Die Tendenz, eine unlösliche Verbindung hervorzubringen, hebt also das Gesetz auf, dafs die Körper, welche die gröfste Affinität besitzen, sich vorzugsweise vereinigen. Setzt man z. B. zu einer Auflösung von schwefelsaurem Natron eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich ein weifser Niederschlag, der schwefelsaures Bleioxyd ist, und in der Flüssigkeit bleibt essigsaures Natron. Die Schwefelsäure hat nun gröfsere Verwandtschaft zum Natron als zum Bleioxyd; demungeachtet verläfst sie das Natron und verbindet sich mit Bleioxyd, weil das schwefelsaure Bleioxyd sehr schwerlöslich ist.

Bei den Fällen von einfacher Verwandtschaft (wo durch die Zersetzung nur eine neue Verbindung entsteht), gilt dieses Gesetz ebenfalls als Regel, jedoch mit einer erwähnenswerthen Ausnahme. Ist nämlich die Verwandtschaft des Stoffes, der die unlösliche Verbindung bilden kann, gar zu gering, so entsteht diese unlösliche Verbindung nicht, und das allgemeine Verwandtschaftsgesetz behält somit seine Gültigkeit. Wird z. B. zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd arsenichte Säure gesetzt, so könnte sich unlösliches arsenichtsaures Silberoxyd bilden. Dieses erzeugt sich jedoch nicht, weil die Verwandtschaft der arsenichten Säure zum Silberoxyd viel zu gering ist, um jene der Salpeter-Säure zu überwältigen.

2. Die Tendenz zur Gas oder Dampfform. — Ein flüchtiger Stoff kann aus seiner festen Verbindung durch einen nicht flüchtigen, der mit schwächeren Verwandtschaftskräften begabt ist, bei einer Temperatur ausgetrieben werden, bei welcher die Verflüchtigung des ersten erfolgt. Erhitzt man z. B. eine Salpetersäure haltende Verbindung mit Zusatz von Borsäure, so kann die Borsäure, obwohl sie geringere Affinität besitzt, die Salpetersäure austreiben,

weil diese bei der erhöhten Temperatur flüchtig ist, die Borsäure aber nicht. Auch bei Fällen von doppelter Verwandtschaft erfolgen analoge Zersetzungen, die ich vor der Hand übergehe, um für den Anfang keine zu komplizirten Beispiele zu geben.

3. Die Menge der aufeinander wirkenden Körper. — Die Verbindung eines Körpers A mit B kann durch den Körper C, der geringere Verwandtschaft zu A hat, als B, dadurch zersetzt werden, dafs man C in grofser Menge auf die Verbindung AB wirken läfst. In diesem Falle nimmt C trotz der geringeren Affinität eine gewisse Portion von A auf, so dafs nur noch ein Theil A mit B vereinigt bleibt. Ein bestimmtes Beispiel wird dieses Gesetz näher erläutern. Die Kleesäure hat die gröfste Verwandtschaft zum Kalk; es sollte daher kein anderer Stoff den kleesauren Kalk zersetzen können. Läfst man aber eine grofse Menge Kali auf kleesauren Kalk wirken, so verbindet sich dieses mit einem Antheil Kleesäure, entzieht dieselbe folglich theilweise dem Kalk. Diese zersetzende Wirkung durch grofse Mengen eines Körpers hat Berthollet die Wirkung durch die chemische Masse genannt.

4. Die Cohäsion modifizirt ebenfalls die Verwandtschaft. Feste, sehr cohärente, Körper sind nur selten fähig sich zu vereinigen, wenn sie auch grofse Affinität zu einander haben. Ist aber auch nur einer flüssig geworden, so tritt dann die Verbindung ein. So können sich der Schwefel und das Eisen, obwohl sie sehr verwandt sind, nicht verbinden, so lange beide fest bleiben. Erhitzt man sie aber, wodurch der Schwefel flüssig wird, so erfolgt die Verbindung leicht. Die Gasform ist, wegen der zu grofsen Ausdehnung und der dadurch gehinderten innigen Berührung, der chemischen Verbindung oft nicht günstig. Am leichtesten geschieht sie zwischen tropfbar-flüssigen Körpern. Die Alten sagten daher: *Corpora non agunt nisi fluida*, ein Satz, der indessen jetzt einige Ausnahmen erleidet.

Die chemische Verbindung erfolgt überhaupt nur bei unmittelbarer Berührung. Je geringer nun der Cohäsionszustand ist, in gewissen Grenzen, desto inniger auch die Berührung und desto leichter daher die Verbindung. Man bemerkt z. B., dafs die (festen) Metalloxyde frisch gefällt, im feinzertheilten breiartigen Zustande sich viel leichter mit den Säuren verbinden, als wenn sie durch Trocknen oder gar durch Glühen zusammenhängender, compacter geworden sind. Gase andererseits vereinigen sich leichter unter sich und mit tropfbaren Flüssigkeiten, wenn ihre zu grofse Ausdehnung durch Druck gemindert, und so die Berührung der Theilchen befördert wird. Wegen dieser innigern Berührung verbinden sich auch die Gase besonders leicht im Augenblick ihrer Ausscheidung aus einem festen oder flüssigen Stoffe.

5. Die Wärme befördert in der Regel die chemische Verbindung, unterstützt also die Verwandtschaft. Statt vieler Beispiele führe ich die Verbindung der Metalle mit Sauerstoff an; diese erfolgt oft in der Kälte nicht, obwohl das Metall grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt; bei erhöhter Temperatur aber geschieht sie mit Leichtigkeit.

In manchen Fällen kann jedoch die Wärme durch Verflüchtigung eines Körpers die Verbindung desselben verhindern, oder die schon erfolgte zersetzen.

Eine Verschiedenheit in der Temperatur bringt oft eine vollkommene Aenderung in den Verwandtschafts-Erscheinungen hervor. So vereinigt sich die Kohlensäure in der Kälte mit dem Kalk, und in der Hitze wird diese Verbindung wieder zersetzt, die Kohlensäure ausgetrieben. Queksilber verbindet sich bei einem gewissen Hitzgrade mit Sauerstoff, bei einem höhern scheidet sich der Sauerstoff wieder ab.

6. Die Art der Verbindung kann endlich auch öfters Modificationen der Verwandtschaftsgesetze hervorbringen. Es ist von selbst klar, dafs ein Körper, der schon eine Verbindung eingegangen hat, sich schwieriger mit einem dritten vereinigen mufs, als wenn er im freien Zustande auf ihn einwirkt. Hieher gehört auch die Beobachtung, dafs ein

Stoff, welcher mit einem andern mehrfache Verbindungen bildet, die ersten Portionen dieses zweiten Körpers mit gröſserer Verwandtschaftskraft zurückhält, als die letzte. So giebt z. B. das Mangan-Hyperoxyd einen Theil seines Sauerstoffs viel leichter ab, als das Oxyd; das doppelt Schwefel-Eisen läſst leicht einen Antheil Schwefel fahren, die letzte Portion desselben wird aber kräftig von dem Eisen zurückgehalten; doppelt kohlensaurer Kalk entwickelt schon in der Siedehitze seine überschüssige Kohlensäure, der letzte Antheil aber trennt sich viel schwieriger u. s. w. Diese Regel erleidet jedoch einige Ausnahmen. Ich führe davon das Zinnoxydul an, welches seinen Sauerstoff leichter abgiebt als das Zinnoxyd.

Die Neigung Doppelsalze zu bilden hindert ferner öfters eine Zersetzung, die der Regel nach erfolgen sollte. Ein Beispiel hievon giebt die Wirkung des Ammoniaks auf das schwefelsaure Manganoxydul. Das Ammoniak kann, trotz gröſserer Verwandtschaft, das Manganoxydul nicht vollständig von der Schwefelsäure trennen, weil sich ein auflösliches Doppelsalz bildet, schwefelsaures Manganoxydul - Ammoniak, das nicht mehr von Ammoniak zersetzt wird. Aus der Bildung von Doppelsalzen läſst sich auch folgende Beobachtung von H. Rose erklären. Wenn man zu den Auflösungen mehrerer Metalloxyd - Salze (Sauerstoff - Salze) Weinsteinsäure mischt, so ist Kali, welches unter gewöhnlichen Umständen die Metalloxyde ausscheiden würde, nicht mehr fähig, diese Ausscheidung zu bewirken.

Endlich verdient noch eine andere, ebenfalls von H. Rose gemachte interessante Erfahrung als Beispiel für den Satz angeführt zu werden, daſs besondere Verbindungsarten die Affinität modifiziren können. Bringt man Eisensalze mit verschiedenen organischen Stoffen in Verbindung, so wird darin das Eisen weder durch seine gewöhnlichen Prüfungsmittel angezeigt, noch durch die Alkalien daraus abgeschieden.

Nachdem wir nun die Regeln der Verwandtschaftsthätig-

keit und ihre Modificationen kennen gelernt haben, erwähne ich noch einige allgemeine Wirkungen dieser Kraft.

Der Begriff einer chemischen Verbindung bringt es schon mit sich, dafs diese nur zwischen ungleichartigen Körpern statt finden könne.

Die chemische Verbindung ist meistens von Wärme-Entwiklung begleitet. Die Erwärmung ist um so gröfser, je bedeutendere Verwandtschaftskräfte bei der Verbindung thätig waren. Stoffe, welche sehr grofse Verwandtschaft zu einander haben, vereinigen sich daher häufig unter so bedeutender Erhitzung, dafs Glühen, Entflammung, Feuererscheinung erfolgt. Beruht die Verbindung nur auf geringen Affinitätskräften, so können selbst gewisse Umstände statt Erwärmung, Erkältung bewirken. Beispiele hierüber geben die Lösungen mancher fester Substanzen in Wasser, namentlich die unter den Kälte erzeugenden Mischungen S. 20 angeführten Salz-Auflösungen.

Eine häufige Folge der chemischen Verbindung ist die Veränderung der Dichtigkeit oder selbst des physischen Zustandes beider oder wenigstens eines der sich verbindenden Körper. Es können nemlich nicht blofs Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe durch die Verbindung untereinander wieder gasförmige, flüssige oder feste Körper erzeugen, sondern die neugebildete Substanz kann selbst eine ganz andere physische Beschaffenheit haben, als ihre Bestandtheile vor der Verbindung. So können z. B. zwei Gase einen festen oder einen flüssigen Körper hervorbringen: salzsaures Gas und Ammoniakgas das feste salzsaure Ammoniak, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas das Wasser; oder es können zwei Flüssigkeiten einen festen Körper bilden, Brom und Wasser: krystallinisches Brom-Hydrat; oder endlich zwei feste Körper eine Flüssigkeit, Kochsalz und Eis. Zur Erzeugung einer gasförmigen Verbindung ist es jedoch nothwendig, dafs wenigstens einer ihrer Bestandtheile gasförmig sei.

Die Verbindung eines Körpers mit einer Flüssigkeit, so dafs die flüssige Form beibehalten wird, heifst bekanntlich

eine Auflösung. (Die Unterscheidung zwischen Lösung und Auflösung ist eine unnöthige Schuldistinction.) — Das Lösungsmittel (Menstruum) kann von dem zu lösenden Stoffe bei einer bestimmten Temperatur, und von Gasen bei einem bestimmten Druck, nur eine gewisse möglichst grofse Menge aufnehmen. Ist diefs geschehen, so sagt man, die Auflösung sei gesättigt. Feste und flüssige Substanzen werden, mit einigen Ausnahmen, bei erhöhter Temperatur in gröfster Menge gelöst; Gase aber in gröfster Quantität je niedriger die Temperatur ist und je gröfser der Druck. Eine Flüssigkeit, welche schon mit einem Körper gesättigt wurde, kann demungeachtet noch eine gewisse Portion eines andern Körpers auflösen; die Sättigung ist also nur relativ.

Natur der Verwandtschaftskraft.

Wir haben bisher nur die Erscheinungen durchgegangen, welche die Verwandtschaft hervorbringt. Jetzt wollen wir auch zu bestimmen suchen, welches das innere Wesen, die Natur dieser Kraft sei. Die Haupteigenschaft der Verwandtschaft ist, wechselseitige Anziehung der Körper. Es mufs daher vor allem ausgemittelt werden, ob vielleicht eine der schon bekannten Kräfte, welche Anziehung zu bewirken fähig sind, identisch mit der Verwandtschaft sei.

Den Forschungen von Humphry Davy und besonders von Berzelius verdanken wir eine sehr gelungene Ansicht über die Natur der Affinität. Die Meinung dieser berühmten Chemiker ist zwar noch nicht mit der Strenge bewiesen, welche man in den physischen Wissenschaften verlangt, allein sie besitzt doch einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und erklärt die Verwandtschafts-Erscheinungen am einfachsten und natürlichsten.

Nach dieser Theorie ist die Verwandtschaftskraft identisch mit der Electricität; die chemische Anziehung ist eine electrische. (Daher die Benennung electro-chemische Theorie.) — Bei jeder chemischen Verbindung

treten die beiden Electricitäten in Thätigkeit. In dem einen der sich verbindenden Körper wird + Electricität frei und in dem andern —; diese neutralisiren sich und bewirken dadurch die Anziehung, die Durchdringung, die Vereinigung der Stoffe.

Wir wollen nun zuerst sehen, welche Thatsachen diese Behauptung rechtfertigen.

Die Erscheinungen der Contact-Electricität (die Entwiklung von Electricität bei der Berührung zweier Metalle und so vieler anderer Stoffe) machen es schon höchst wahrscheinlich, dafs bei chemischen Verbindungen Electricität erregt werde, denn es giebt keinen innigern Contact, als eben die chemische Verbindung.

Davy hat weiter gezeigt, dafs die Erwärmung der sich berührenden Körper die Stärke der Electricität vermehre, und die Wärme vermehrt auch in der Regel die Stärke der Verwandtschaft.

Die Neutralisirung der beiden Electricitäten hat Wärme- und oft Lichtentwiklung zur Folge; dasselbe geschieht bei der Verbindung der Stoffe, die grofse Verwandtschaft zu einander besitzen.

Durch die Wirkung der Voltaischen Säule lassen sich fast alle zusammengesetzten Körper in ihre Bestandtheile, zerlegen, wie schon oben bemerkt wurde. Man kann zwar sagen, dafs in diesem Falle die Verwandtschafts-Kraft von der Electricität überwältigt werde, aber eben so gut mit Berzelius annehmen, dafs jene Stoffe ihre primitive Electricität, die sie vor der Vereinigung besafsen, wieder erhalten, sich darum trennen und mit ihren frühern Eigenschaften wieder auftreten.

Diese theoretischen Betrachtungen genügen aber noch nicht, sondern man darf mit Recht verlangen, dafs genaue Versuche bestimmen:

1) es werde bei chemischen Verbindungen wirklich Electricität frei, und

2) die Menge derselben stehe in direktem Verhältnifs mit dem Verwandtschafts-Grade; d. h. jene Stoffe entwikeln bei ihren Verbindungen am meisten Electricität, welche am meisten verwandt zu einander sind.

Zur Ausmittlung dieses Gegenstandes haben wir Versuche von H. Davy und vorzüglich von Becquerel. Davy zeigte, dafs Schwefel und Metalle, Säuren und Alkalien, insbesondere Krystalle von Kleesäure und trockner Aetzkalk, alles Stoffe, welche grofse Affinitäten besitzen, bei ihrer Berührung electrisch werden. Er stellte überhaupt den Satz auf, dafs die kräftigsten Voltaischen Säulen durch solche Substanzen erhalten werden, welche mit der gröfsten Energie chemisch auf einander wirken. Daher bilden Zink, Kupfer und Salpetersäure eine so kräftige Batterie. (Die Thätigkeit der galvanischen Säule erklärt sich wohl am richtigsten aus der chemischen Wirkung ihrer Elemente.)

Zahlreicher noch sind die Beoabachtungen von Becquerel. Dieser Physiker bemerkte, durch Anwendung eines sehr empfindlichen Instrumentes, des electro-magnetischen Multiplicators von Schweigger, Electricitäts-Entwiklung bei vielen chemischen Verbindungen, wo man sie früher nicht wahrgenommen hatte. Ich erwähne die interessantesten unter diesen Fällen.

Bei der Verbindung einer Säure mit einem Alkali zeigt sich die Säure positiv, das Alkali negativ-electrisch. Die Intensität der Electricitäts-Erzeugung steigt mit der Verwandtschaft der Substanzen.

Löst man die Hydrate von Thonerde, Zinkoxyd und Bleioxyd in Aetzkali auf, so wird dieses negativ und die Hydrate werden positiv-electrisch.

Bei der Lösung von Kali oder Natron-Hydrat im Wasser, erhält das Alkali positive und das Wasser negative Electricität. (?)

Beim Auflösen von Metallen in Säuren zeigen sich diese meistens positiv und die Metalle negativ.

Während der Fällung des salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure wird die Säure positiv und das Barytsalz negativ.

Zersetzt man eine Lösung von schwefelsaurer Bittererde durch Kali, so zeigt dieses negative und das Salz positive Electricität.

Metallisches Gold oder Platin in Salpetersäure getaucht brachten keine Electricitäts-Entwiklung hervor; diese erfolgte aber schnell, so wie durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, eine chemische Wirkung zwischen Säure und Metall eintratt. Beim Eintauchen von Kupfer in Salpetersäure wurde sogleich, ohne Zusatz von Salzsäure, Electricität entwikelt.

Diese Beispiele sind vollkommen hinreichend, um aufser Zweifel zu setzen, dafs bei vielen chemischen Verbindungen Electricität frei werde, und mehrere derselben beweisen auch, das wirklich die electrische Intensität mit dem Verwandtschaftsgrade zunehme. Wenn man auch beobachtet hat, dafs viele Stoffe, welche nicht chemisch aufeinander wirken, bei ihrer Berührung electrisch werden, so folgt daraus nichts weiter, als was eben dieser Satz ausspricht, und was längst bekannt war, dafs auch ohne chemische Action Electricität erregt werden könne.

Es ist auch eingeworfen worden, dafs die Versuche von Becquerel nicht beweisen, die Electricität sei wirklich durch die chemische Verbindung hervorgebracht worden, sie könne durch den blofsen Contact entstanden sein. — Ich glaube nicht, dafs dieser Einwurf von Gewicht ist. Ganz abgesehen davon, dafs bei den zwei zuletzt erwähnten Versuchen mit Gold, Platin und Salpetersäure sich wirklich erst im Moment der chemischen Wirkung Electricität zeigte, bleibt es ein Factum, dafs sich während des Actes der chemischen Verbindung Electricität entwikelte. Es kann nun ziemlich gleichgültig sein, ob sie durch die Vereinigung selbst oder die Berührung, welche dieser vorausgieng, erzeugt wurde. Genug,

sie ist vorhanden, und daraus folgt klar, dafs sie die Attraction und somit die Verbindung bewirken konnte.

Ziehen wir nun aus der electro-chemischen Ansicht einige Schlüsse auf die Verwandtschafts-Erscheinungen.

Die obigen Versuche von Becquerel, und die bekannten (S. 23 angeführten) Erscheinungen der galvanischen Säule zeigen, dafs die verschiedenen Körper die beiden verschiedenen Arten von Electricität entwikeln können. Je reichlicher nun die Menge dieser frei gewordenen Electricitäten ist, je intensiver die electrische Polarisation, desto kräftiger werden sich die Stoffe verbinden, desto näher werden sie verwandt sein. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Stärke der Polarisation in der Regel vermehrt, daher wächst auch gewöhnlich mit der Temperatur die Intensität der Verwandtschaft.

Wenn es nun klar ist, dafs die Verwandtschaft von dem Grade der Electricitäts-Erregung abhänge, so frägt sich, ist dieser die ausschliefsliche, einzige Ursache der Affinitäts-Stärke? Diese Frage darf wohl ohne Anstand bejaend beantwortet werden, nur mit der Einschränkung, dafs die oben angeführten Umstände modifizirend auf die Verwandtschafts-Aeufserungen einwirken können.

Um die Erscheinung zu erklären, dafs gewisse Stoffe vorzugsweise an den positiven Pol der Säule geführt werden, und andere an den negativen, hat man angenommen, dafs bei den einen der negative und bei den andern der positive Pol vorherrsche, d. h. dafs in denselben negative oder positive Electricität im freien Zustande und im Ueberschufs vorhanden sei.

Mehrere Gründe scheinen mir diese Annahme nicht sehr wahrscheinlich zu machen. Ich zähle zu solchen Gründen die Verwandtschafts-Anomalien, die sich öfters zeigen, auch ohne dafs eine der obigen Modificationen der Affinität eintritt. Es giebt viele Fälle, wo der negativste Körper sich nicht vorzugsweise mit dem positivsten vereinigt, sondern von einem weniger negativen aus der Verbindung ausgetrieben

wird. Ich erwähne, um nur ein Beispiel anzuführen, einmal: die Zersetzung des Calcium oder des Magnesium-Oxyds durch Chlor. Sauerstoff ist negativer als Chlor, demungeachtet weicht er diesem. Die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff, das Wasser, kann durch Chlor zersetzt werden, so dafs sich Chlor-Wasserstoff (Salzsäure) bildet, und der stärker negative Sauerstoff frei wird; u. s. w. — Aehnliche Regelwidrigkeiten sind nun kaum zu erklären, wenn man annimmt, dafs die verschiedenen Körper mit freier, vorherrschender Electricität versehen sind, denn es müfsten sich dann, bei der unmittelbaren Berührung, nach den electrischen Gesetzen, jene vorzugsweise vereinigen, deren electrische Spannung am gröfsten ist.

Die grofse Verwandtschaft mehrerer negativer Körper zu einander hat den Gegnern der electro-chemischen Theorie öfters Gelegenheit zu Einwürfen wider dieselbe gegeben. Ich kann mir auch wirklich nicht recht klar machen, wie es möglich ist, dafs zwei Substanzen, die mit grofsen Quantitäten freier negativer Electricität, geladen sein sollen, sich so begierig verbinden; auch wenn man zugiebt, dafs der weniger negative Stoff zu gleicher Zeit sehr reich an positiver Electricität sei.

Um die Annahme von vorherrschender Electricität mit den electrischen Gesetzen in Einklang zu bringen, hielt es Berzelius für denkbar, dafs die positive oder negative Eigenschaft der Körper von der von Erman beobachteten electrischen Unipolarität abhänge. Das Phänomen der Unipolarität wurde aber, so viel mir bekannt ist, bisher nur an der Flamme des Weingeistes und überhaupt an den Flammen Kohlenstoff und Wasserstoff haltiger Substanzen, an der Flamme des Phosphors und Schwefels und endlich an troknem Eiweifs und trokner Seife beobachtet. Es scheint daher wohl zu gewagt, dieses Phänomen so sehr zu generalisiren, und namentlich auch auf Stoffe auszudehnen, von denen man bestimmt weifs, dafs sie nicht unipolar sind.

Ueberhaupt sehe ich die Nothwendigkeit nicht ein, eine Erklärung darüber zu geben, dafs sich die Körper bald positiv, bald negativ verhalten. Es ist diefs ein Gegenstand, der aufserhalb den Grenzen bestimmter Forschungen liegt. Eben so gut, als wir es unerklärt lassen, warum das Glas positive und das Harz negative Electricität giebt, warum in den so mannigfaltigen Fällen von Electricitäts-Erregung bald diese bald jene Art derselben sich entwikelt; ebenso gut können wir die Frage unbeantwortet lassen, warum der Sauerstoff negative Electricität und das Kalium positive frei werden läfst, wenn sie der Wirkung der galvanischen Säule ausgesetzt werden. Auch ohne die Annahme einer unipolar vorherrschenden Electricität oder ohne, nach einer andern Ansicht, zur Franklinischen Theorie unsre Zuflucht zu nehmen, werden wir alle Verwandtschafts-Erscheinungen vollkommen genügend erklären können. Wir werden nemlich sagen: wenn zwei heterogene Körper unter günstigen Umständen miteinander in Berührung kommen, so regen sie sich wechselseitig electrisch auf. Die positive Electricität des einen zieht die negative des andern an und die chemische Verbindung erfolgt. Je kräftiger nun die wechselseitige Aufregung, desto reichlicher die Quantität der frei gewordenen Electricitäten und desto gröfser die Verwandtschaft. Woher es rührt, dafs gewisse Stoffe kräftiger aufregend auf einander wirken als andere, lassen wir dahin gestellt; wir begnügen uns mit dem Factum, das schon eine hinreichende Erklärung dadurch giebt, dafs es zeigt, die Verwandtschaftskraft sei nichts anderes als die Electricität.

Die Nichtannahme der Meinung, dafs die beiden Arten von Polarisation in den verschiedenen Körpern vorherrschen, schliefst indessen den Begriff von electro-positiven und electro-negativen Körpern nicht aus. Diese Benennung giebt vielmehr an, welche der beiden Electricitäten bei der wechselseitigen Erregung in dem einen, und welche in dem andern die electro-chemische Anziehung bewirke. Wenn also gesagt wird, die Schwefelsäure ist negativ gegen das positive

Kali, so heifst diefs: bei der Verbindung dieser beiden Stoffe neutralisirt die negative Electricität der Schwefelsäure die positive des Kalis; dadurch wird die positive Electricität der erstern und die negative des letztern zurückgestofsen. Diese zurückgestofsenen Electricitäten wirken nun auf das Electrometer; daher zeigten z. B. bei Becquerels Versuchen die negativen Säuren positive und die positiven Alkalien negative Electricität. Setzt man aber die Verbindung der Säure mit dem Alkali der galvanischen Säule aus, so werden in beiden Stoffen wieder, durch die Wirkung der Polarisation der Säule, die ursprünglichen Electricitäten frei, die Verbindung zerfällt somit in ihre Bestandtheile, wovon der negative am positiven Pol und der positive am negativen Pol erscheint.

Die vorzugsweise positiven oder negativen Eigenschaften eines Körpers lassen einige Folgerungen zu, welche noch eine kurze Erwähnung verdienen.

Wenn die chemische Verbindung auf der Neutralisirung der entgegengesetzten Electricitäten beruht, so können immer nur zwei Körper aufeinander einwirken, ein positiver und ein negativer. Es können zwar allerdings nebeneinder mannigfaltige chemische Verbindungen statt finden, aber jede einzelne wird doch nur durch die beiden Gegensätze geschehen. Bei der Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff ist der Schwefel das eine (das positive), der Sauerstoff das andere (das negative) electrische Agens. Geht das Produkt dieser Vereinigung, die Schwefelsäure, eine Verbindung mit einem andern zusammengesetzten Körper, mit Kali (Kaliumoxyd) ein, so bringen diese Stoffe selbst, nicht ihre Elemente, Kalium, Schwefel und Sauerstoff, die electrische Action hervor, die Schwefesäure entwikelt negative, das Kali positive Electricität. Ganz ähnlich verhält sich eine noch zusammengesetztere Verbindung, die des schwefelsauren Kalis mit schwefelsaurer Thonerde; es wirken hier die beiden Salze selbst aufeinander, schwefelsaures Kali positiv und schwefelsaure Thonerde negativ; also

nicht die Schwefelsäure, das Kali und die Thonerde, nicht jede dieser Substanzen einzeln.

Die unmittelbaren organischen Körper scheinen jedoch, nach den bisherigen Untersuchungen, directe Verbindungen von drei oder vier Elementen zu sein, so dafs sich nicht eines mit zwei andern, oder zwei und zwei vereinigt haben. Diese Anomalie läfst sich daraus erklären, dafs die organischen Stoffe Produkte der ganz eigenthümlich wirkenden Lebenskraft sind.

Der electrische Zustand, welchen zusammengesetzte Körper bei ihren Verbindungen annehmen, hängt von der Natur ihrer Elemente ab. Verbindungen electro-negativer Körper untereinander sind daher wieder negativ, und Verbindungen electro-positiver sind positv. Vereinigen sich aber stark positive Substanzen mit stark negativen, so ist die Verbindung am häufigsten positiv. Beispiele geben die Verbinmungen der positiven Metalle mit dem absolut negativen Sauerstoff, welche meistens Basen, also electro-positive Körper bilden. Doch giebt es auch Fälle, wo der electronegative Bestandtheil seinen Charakter der Verbindung aufdrükt. Beispiele: die Verbindungen von Fluor, Chlor, Brom und Jod, vier sehr negativer Stoffe, mit dem so stark positiven Wasserstoff. Diese Verbindungen gehören zu den kräftigsten Säuren, also zu den negativen Körpern. Vereinigt sich ein negatives Element im Ueberschufs mit einem positiven, so wird die Verbindung negativ oder wenigstens indifferent, d. h. sie zeigt keine oder nur unbedeutende Affinitäts-Kräfte. Das positive Mangan bildet mit überschüssigem Sauerstoff einen indifferenten und einen negativen Körper, 1 Antheil Mangan nemlich mit 2 Sauerstoff das Manganhyperoxyd und ein 1 Mangan mit 2 ½ Sauerstoff die Mangansäure. — Durch Ueberschufs eines starkpositiven Körpers kann umgekehrt ein sehr negativer den positiven Charakter erhalten. So bringt die Verbindung von 1 Stikstoff mit 3 Wasserstoff das sehr positive Ammoniak hervor. — Nach diesen Grundsätzen wird man meistens ohne Schwierig-

keit bestimmen können, welcher Bestandtheil einer Verbindung zusammengesetzter Körper der electro-positive, und welcher der electro-negative sei.

Bergmann, T., de attractionibus electivis. Opusc. III. 291.

Berthollet, Recherches sur les lois de l'affinité. Paris. 1801.

— — Essai de statique chimique. Paris. 1803. -- Uebers. v. Fischer.

Berzelius, J. J., Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen, u. s. w. S. oben S. 24. -- Ferner: Lehrbuch der Chemie, übers. v. F. Wöhler. Dresden. 1827. III. 1ste Abtheil. S. 49. u. f.

Davy, H., Elemente des chemischen Theiles der Naturwissenschaft, übers. v. F. Wolff. Berlin. 1814. S. 109. u. f.

Hisinger und Berzelius, über die Wirkung der electrischen Säule auf Salze und auf einige von ihren Basen. Gehlens, neues Journ. d. Ch. I. 115.

H. Davy, über einige chemische Wirkungen der Electricität, Gilb. Annal. XXVIII. 1. u. 162. -- Ferner: Annal. de Chim. XXXIII. 276. und 7ter Jahresb. v. Berzelius. S. 20.

Becquerel, Ann. de Chim. XXIII. 244. -- XXIV. 337. -- XXVI. 176. -- XXXIV. 152.

Stöchiometrie,

Lehre von den bestimmten Verbindungs-Verhältnissen.

Die Verwandtschaftsgesetze, welche wir bisher betrachtet haben, beschäftigten sich blofs mit den qualitativen Verhältnissen der chemischen Verbindungen, d. h. mit der Art derselben, ohne Rücksicht auf die dabei statt findenden Gewichts-Mengen. Es genügt aber nicht, die Affinitätsäufserungen nur in Beziehung auf das qualitative zu erforschen, unsere Kenntnisse müssen sich auch auf die quantitativen Verhältnisse erstrecken.

Wenn wir diese in das Auge fassen, dringt sich bald die Frage auf: lassen sich nicht Gesetze finden über die

Verhältnisse der Gewichtsmengen, mit welchen sich die Körper untereinander vereinigen?

Um diese Frage beantworten zu können, mufsten zahlreiche und genaue Analysen gemacht und hieraus allgemeine Schlüsse gezogen werden. Die Gesetze, welche auf diesem Wege gesammelt wurden, sind also lediglich aus der Erfahrung, aus den Resultaten mannigfaltiger und sorgfältiger chemischer Untersuchungen abgeleitet; sie bilden den wichtigen Zweig der Chemie, dem man den Namen Stöchiometrie gegeben hat.

Ich würde zu weitläufig werden, wenn ich die Arbeiten zur Begründung dieser Lehre näher angeben wollte. Man findet überdiefs ausführliche historische Darstellungen der stöchiometrischen Untersuchungen in mehreren Schriften, namentlich in den unten anzuführenden Lehrbüchern. Ich beschränke mich daher auf die kurze Bemerkung, dafs sich die gröfsten Verdienste um die Lehre von den bestimmten Verbindungs-Verhältnissen J. B. Richter, Proust, J. Dalton, Gay-Lussac und ganz besonders Berzelius erwarben, und gehe gleich zum Gegenstande selbst über.

Die Benennung Stöchiometrie *) (Mefskunst der Elemente) wurde von Richter in die Chemie eingeführt. Die Aufgabe dieser Lehre ist: die allgemeinen Gesetze fest zu stellen, nach welchen die quantitativen Verbindungen der Körper erfolgen; die verschiedenen Verhältnisse zu bestimmen, in welchen die Körper sich, nach Gewicht oder Volum, zu vereinigen fähig sind.

Diese auf eine höchst merkwürdige Weise einfachen Gesetze sind folgende:

1. Jeder zusammengesetzte Körper, so lange er derselbe bleibt, enthält immer dieselben Quantitäten seiner Bestandtheile.

Die Nothwendigkeit dieses Gesetzes ist schon *a priori* so

---

*) Von στουχειον, Element, und μετρεω, ich messe.

einleuchtend, das es keiner weitern Erläuterung hierüber bedarf. Jedermann sieht ein, dafs das Wasser, welches aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, immer die nemliche Menge dieser beiden Substanzen enthalten müsse, wenn es Wasser bleiben soll; dafs eine Aenderung in ihrer Quantität die Bildung eines neuen Körpers zur Folge haben müsse.

2. Verbindet sich ein Körper mit einem andern in verschiedenen Gewichtsmengen, so geschieht die Verbindung in ganz bestimmten Verhältnissen, zwischen welchen keine Zwischenstufen statt finden.

Berthollet hatte die Behauptung aufgestellt, dafs wenn ein Stoff sich mit einem zweiten in mehreren Verhältnissen vereinigt, zwischen dem *minimum* und dem *maximum* Verbindungen in allen nur denkbaren Quantitäten erfolgen können, dafs also ein allmähliger Uebergang, gleichsam ein Verwischen, der Verbindungs-Mengen ineinander innerhalb der beiden Grenzen statt habe. Wenn z. B. die Substanz A mit B Verbindungen bildet, wovon die im *minimum* 10 Gewichtstheile B und die im *maximum* 20 Theile B enthält, so sind zwischen diesen Grenzen von 10 und 20 Theilen Vereinigungen in allen ganzen und Bruchzahlen möglich.

Dieser Satz wurde durch die stöchiometrischen Untersuchungen vollkommen widerlegt. Es ergab sich aus genauern Analysen, dafs die Verbindungen nur in wenigen bestimmten Verhältnissen erfolgen, so zwar, dafs von einer Verbindung zu der andern plötzliche Sprünge statt finden, zwischen welchen es keine Mittelverhältnisse giebt. Das Zinn bildet z. B. mit Sauerstoff nur zwei Verbindungen; die erste enthält auf 73,529 Theile Zinn 10 Theile Sauerstoff und die zweite 20 Theile. Zwischen diesen beiden Mengen von 10 und 20 existiren nun keine Zwischenstufen mehr, also keine Verbindungen von 73,529 Zinn mit 11, 12, 13, 14 u. s. f. Sauerstoff; es geschieht gleich ein Sprung von 10 auf 20. Das Blei vereinigt sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen. Die erste Verbindung besteht aus

129,450 Theilen Blei und 10 Theilen Sauerstoff; die zweite Verbindung enthält auf dieselbe Menge Blei 15 Theile, und die dritte 20 Theile Sauerstoff. Die Verbindung erfolgt daher in Sprüngen von 10, 15 und 20; noch andere Verbindungen in den Mittelzahlen giebt es nicht. Alle solche scheinbare Verbindungen in den Mittelstufen sind keine eigenthümlichen Körper, sondern lediglich Gemenge zweier oder mehrerer wirklicher Verbindungen in bestimmten sprungweisen Verhältnissen.

3. Die Progressionen in den Verbindungs-Verhältnissen der *elementaren* Körper erfolgen auf eine höchst einfache und regelmäfsige Weise. Sie gehen durch alle ganzen Zahlen: 1. 2. 3. 4. 5. — Oder durch die Bruchzahlen, aber dann nur durch die halben: 1. 1½. 2. 2½. *) — Oder endlich die Progression überspringt ganze Zahlen, ist aber demungeachtet sehr regelmäfsig; z. B. 1. 3. 5.

Zur Begründung und Erläuterung dieses äufserst wichtigen Gesetzes mögen folgende Beispiele dienen.

Der Stikstoff vereinigt sich in folgenden Gewichts-Mengen mit Sauerstoff; um fünf verschiedene Verbindungen hervorzubringen:

1ste Verbindung	(Stikoxydul):	17,7036 Stikstoff, 10 Sauerstoff.
2te — —	(Stikoxyd):	17,7036 Stikstoff, 20 Sauerstoff.
3te — —	(Untersalpetrige Säure):	17,7036 Stikstoff, 30 Sauerstoff.
4te — —	(Salpetrige Säure):	17,7036 Stikstoff, 40 Sauerstoff.
5te — —	(Salpetersäure):	17,7036 Stikstoff, 50 Sauerstoff.

*) Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs Fortschreitungen in andern Bruchzahlen, z. B. ⅓, ⅙, ¼, ⅛, ¾, Gemenge enthalten.

Die Progression des Sauerstoffs ist also: 10. 20. 30. 40. 50, oder was dasselbe ist, sie geht durch alle ganze Zahlen von 1 bis 5.

Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff finden in folgenden Verhältnissen statt:

1ste Verbind.	(Unterschweflige Säure):	20,1165 Schwefel,	10 Sauerstoff.
2te	— (Schweflige Säure):	20,1165 Schwefel,	20 Sauerstoff.
3te	— (Unter-Schwefelsäure)!	20,1165 Schwefel,	25 Sauerstoff.
4te	— (Schwefelsäure):	20,1165 Schwefel,	30 Sauerstoff.

Die Fortschreitung ist folglich: 1. 2. 2½. 3, somit zwischen 2 und 3 durch die halbe Bruchzahl.

Eine noch regelmäfsigere Progression in den Bruchzahlen zeigen die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff:

1ste Verbind.	(Manganoxydul):	34,59 Mangan,	10 Sauerstoff.
2te	— (Maganoxyd):	34,59 Mangan,	15 Sauerstoff.
3te	— (Manganhyperoxyd):	34,59 Mangan,	20 Sauerstoff.
4te	— (Mangansäure):	34,59 Mangan,	25 Sauerstoff.

Also eine Fortschreitung von: 1. 1½. 2. 2½.

Als Beispiel einer Progression, wobei eine ganze Zahl übersprungen wird, führe ich endlich die drei ersten Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff an:

1ste Verbind.	(Chloroxyd):	44,265 Chlor,	10 Sauerstoff.
2te	— (Chlorige Säure):	44,265 —	30 —
3te	— (Chlorsäure):	44,265 —	50 —

Folglich eine Progression von 1. 3. 5.

4. Die *zusammengesetzten* Körper verbinden sich zwar gemeiniglich in denselben einfachen Progressionen, wie die Elemente; man beob-

achtet aber auch bisweilen Verbindungen in unregelmäfsigern, verwikeltern Verhältnissen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Kali (Kaliumoxyd) in zwei Verhältnissen; die zweite Verbindung enthält gerade noch so viel Schwefelsäure als die erste. Diefs wäre somit ein Beispiel einer ganz einfachen Progression von 1. 2. Als Beispiel eines unregelmäfsigern Verhältnisses führe ich an: den vier fünftel phosphorsauren Baryt, in welchem sich die Menge der Phosphorsäure zu jener des Baryts verhält wie 1 : 1 $^{1}/_{4}$; die dreiviertel kohlensaure Bittererde, worin das Verhältnifs der Kohlensäure zur Bittererde 3 : 4 beträgt, endlich das fünftel salpetersaure Kupferoxyd, gebildet aus dem Verhältnifs von 1 Salpetersäure zu 5 Kupferoxyd. — Bei den Verbindungen der Salze mit Wasser (sog. Krystall-Wasser) finden nicht selten ebenfalls unregelmäfsige Verhältnisse statt.

5. Der negative Bestandtheil der Verbindung bildet immer die Progressionen, der positive bleibt feststehend.

Bei den vorhin S. 76 und 77 angeführten Beispielen ändert immer nur der electronegative Sauerstoff seine Quantität; die positiven Elemente, der Stikstoff, der Schwefel, das Mangan, das Chlor behalten ihre Zahl, ihre Gewichts-Menge, bei.

6. In den Verbindungen der einfachen Körper miteinander ist gewöhnlich der feststehende positive Bestandtheil (das Radikal) zu *einem* Antheil (Mischungsgewicht) enthalten. Doch giebt es auch manche Fälle, wo er sich zu *zwei* Antheilen in der Verbindung findet.

Beispiele des ersten Falles sind ungemein häufig. Namentlich gehören hieher die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff, welche ich oben angeführt habe. Sie enthalten sämmtlich ein Mischungsgewicht Schwefel auf die wechselnden Quantitäten des Sauerstoffs.

Zur Erläuterung des Gesetzes, dafs öfters zwei Antheile (Mischungsgewichte) des positiven Stoffes vorhanden seien, führe ich die früher citirten Verbindungen des Stikstoffs mit Sauerstoff an. In allen finden sich zwei Mischungsgewichte Stikstoff auf 1, 2, 3, 4, und 5 Antheile Sauerstoff. Hieher gehören ferner die Verbindungen des Wasserstoffs, des Chlors und des Jods mit Sauerstoff.

Statt das positive Element = 2 zu setzen und die Progression des negativen mit 1 zu beginnen, könnte man auch dem positiven Körper die Zahl 1 geben und dann die Fortschreitung des negativen mit ½ anfangen. Die Berechnung würde im Wesentlichen dieselbe bleiben. Es scheint aber natürlicher, die Reihe mit der ganzen Zahl, mit 1, zu eröffnen, und bei mehreren Stoffen sprechen selbst berücksichtigungswerthe Gründe für diese Methode. Ich werde das nähere darüber bei den einzelnen Substanzen anführen.

Diese wenigen, so höchst einfachen Gesetze bilden die Grundlehren der Stöchiometrie. — Gehen wir nun zur weitern Ausführung derselben über.

Um auf eine leichte Weise zu übersehen, in welchen Gewichts-Mengen sich die verschiedenen Körper untereinander verbinden, hat man das Mittel angewandt: einen Stoff als Einheit anzunehmen, und zu bestimmen, welche Quantitäten von allen übrigen Körpern erforderlich sind, um mit dieser Einheit die erste oder niedrigste Verbindung zu bilden. Es ist klar, dafs nach dieser Methode jede Substanz eine feststehende Zahl erhalten mufs, welche das Gewicht bezeichnet, in dem sie mit der Einheit, oder, wie wir weiter unten sehen werden, mit den übrigen Stoffen, in Verbindung tritt. Diese Zahl nun, diese Gewichtsangabe, heifst: das Mischungsgewicht, oder das Atomgewicht, die stöchiometrische Zahl, die Aequivalentenzahl, die Differentialzahl. Man unterscheidet das Mischungewicht der Elemente und jenes der zusammengesetzten Stoffe.

Das Mischungsgewicht der Elemente bezeichnet die

Gewichtsmenge, in welcher jeder einfache Körper sich mit einer Einheit verbindet.

Welches Element soll nun als Einheit angenommen werden? — Einige Chemiker haben den Wasserstoff hiezu vorgeschlagen, weil er die leichteste Substanz ist. Die Mehrzahl der Schriftsteller nimmt aber mit Recht den Sauerstoff als Einheit an, weil er die meisten Verbindungen mit den übrigen Körpern eingeht, und weil die Berechnung dieser zahlreichen Verbindungen dadurch so sehr erleichtert wird, dafs man ihr Verhältnifs auf den ersten Blick übersieht. Ich werde aus diesen Gründen den Sauerstoff als Einheit annehmen.

Es ist im Wesentlichen dasselbe, ob man der Einheit wirklich die Zahl 1 giebt, oder ob sie die Zahl 10 oder 100 erhält. Setzt man die Einheit = 1, so bekommen die Mischungsgewichte der übrigen Elemente nur kleine ganze Zahlen; man mufs daher viele Brüche anhängen, um das Gewicht mit Genauigkeit anzugeben. Nimmt man die Einheit = 100, so erhält man zwar weniger Bruchzahlen, aber sehr grofse ganze Zahlen. Für den Unterricht scheint es mir am besten die Mitte zu wählen, und dem Sauerstoff die Zahl 10 zu geben. Die Mischungsgewichte erhalten dadurch weder zu grofse ganze noch zu viele Bruchzahlen; sie können daher leichter im Gedächtnifs behalten werden, was immer auch Berüksichtigung verdient.

Am Ende der unorganischen Chemie werde ich eine Tabelle der Mischungsgewichte sämmtlicher einfacher Körper folgen lassen.

Die Mischungsgewichte der verschiedenen Elemente bezeichnen nicht blofs die Quantitäten, in welchen sich diese Elemente mit 10 Theilen Sauerstoff verbinden, sondern sie geben zugleich die Gewichte an, mit denen sich überhaupt alle Elemente untereinander vereinigen. Das Mischungsgewicht des Schwefels ist: 20,1165, das des Chlors: 22,1325, das des Eisens 33,9213, jenes des Queksilbers 253,1645. Diese Zahlen bestimmen nun nicht allein die Mengen der ge-

nannten Stoffe, welche nöthig sind, um sich mit 10 Gewichtstheilen Sauerstoff zu verbinden, sondern auch die Quantitäten, womit sie unter sich selbst die ersten, niedrigsten Verbindungen bilden. So vereinigen sich 20,1165 Theile Schwefel mit 33,9213 Eisen zum einfach Schwefeleisen; 22,1325 Chlor bilden mit 253,1645 Queksilber das einfach Chlorqueksilber; ebenso verbinden sich jene Quantitäten Schwefel mit Queksilber, und Chlor mit Eisen, um ihre ersten Verbindungen hervorzubringen. Man sieht hieraus, wie sehr die Aufstellung von Mischungsgewichten die Uebersicht der Verbindungsverhältnisse der sämmtlichen Elemente erleichtert.

Welchen Begriff man mit der Bezeichnung: Mischungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers verbinden müsse, wird nun aus dem bisherigen leicht klar werden. Das Mischungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers ist nemlich die durch Addirung seiner Elemente erhaltene Zahl. Der Sauerstoff besitzt als Mischungsgewicht die Zahl 10, der Schwefel: 20,1165. Werden diese beiden Gewichtsmengen zusammenaddirt, so erhält man das Mischungsgewicht für eine Verbindung von 10 Sauerstoff und 20,1165 Schwefel = 30,1165. Diese Verbindung ist die unterschweflige Säure. Die zweite Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, die schweflige Säure enthält auf 20,1165 Schwefel, 2 Mischungsgewichte Sauerstoff = 20; ihr Mischungsgewicht ist daher 40,1165. (20,1165 + 20.) u. s. w. — Wie bei den einfachen Körpern bezeichnen die stöchiometrischen Zahlen der zusammengesetzten Stoffe nicht nur ihre Verbindungs-Verhältnisse mit der Einheit, sondern auch mit den übrigen Elementen und allen zusammengesetzten Substanzen, womit sie sich zu verbinden fähig sind. Das Mischungsgewicht der der Schwefelsäure ist 50,1165 (1 M. G. Schwefel = 20,1165 + 3 M. G. Sauerstoff = 30.) und jenes des Eisenoxyduls 43,9213 (1 M. G. Eisen = 33,9213 + 1 M. G. Sauerstoff = 10); bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Eisenoxydul vereinigen sich also diese Stoffe in den angegebenen Gewichtsmengen miteinander.

Wir kommen nun zur Beantwortung der Frage: auf welche Weise findet man die Mischungsgewichte der einfachen Körper, der Elemente?

Das Hauptmittel, diese Frage zu beantworten; ist, wie ich kaum zu sagen brauche, eine genaue chemische Analyse. Aus dem Resultate derselben berechnet man dann das Mischungsgewicht durch eine gewöhnliche Regel de Tri, deren Ansatz auf folgenden Prämissen beruht: Wenn, um den einfachsten Fall zu wählen, aus den Bestandtheilen eines Oxyds das Mischungsgewicht seines Radikals gesucht werden soll, und man (aus Gründen, wovon weiter unten) annehmen darf, diese Verbindung bestehe aus einem Mischungsgewicht Sauerstoff und aus einem Mischungsgewicht des Radikals, so wird sich das absolute durch die Analyse gefundene Gewicht des Sauerstoffs, zu dem absoluten Gewicht des Radikals verhalten, wie das Mischungsgewicht des Sauerstoffs zu dem zu suchenden Mischungsgewicht. Man wolle z. B. die stöchiometrische Zahl des Schwefels aus seiner ersten Verbindung mit Sauerstoff, aus der unterschwefligen Säure bestimmen. Diese Verbindung enthält in 100 Gewichtstheilen: 33,33 Sauerstoff und 66,67 Schwefel, und sie besteht aus einem Mischungsgewicht Sauerstoff und einem Mischungsgewicht Schwefel. Das absolute Gewicht des Sauerstoffs verhält sich daher zu dem absoluten Gewicht des Schwefels, wie 10, das Mischungsgewicht des Sauerstoffs zu der gesuchten stöchiometrischen Zahl des Schwefels. Durch die folgende Proportion erhält man somit diese Zahl:

$$33{,}33 : 66{,}67 :: 10 : x.$$

Es ist nicht nothwendig, dafs man gerade die erste Verbindung mit Sauerstoff nehme, um daraus das Mischungswicht eines Elementes zu bestimmen. Jede andere Verbindung eignet sich eben so gut dazu, vorausgesetzt, dafs man weifs, in welcher Proportion der Sauerstoff darin enthalten ist, oder mit andern Worten, wie viele Mischungsgewichte Sauerstoff zugegen seien. Man wolle z. B. aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure die stöchiometrische Zahl des

Schwefels berechnen. Die Schwefelsäure ist die vierte Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, und sie enthält in 100: 59,86 Sauerstoff und 40,14 Schwefel. Die Vergleichung dieser Sauerstoffmenge mit jener in der ersten Verbindung, in der unterschwefligen Säure zeigt, dafs wenn diese Säure ein Mischungsgewicht Sauerstoff hält, die Schwefelsäure drei Mischungsgewichte enthalten müsse. Man wird folglich die Proportion so anzusetzen haben:

$$59,86 : 40,14 : : 30 : x.$$

Der Sauerstoff wird also hier zu 30 genommen, nicht zu 10.

Es ist ferner nicht nothwendig, dafs man zur Berechnung der stöchiometrischen Zahl eines Elementes seine Verbindung mit Sauerstoff zu Grunde lege. Jede Verbindung mit einem andern Körper läfst sich hiezu wählen, wenn nur das Mischungsgewicht desselben bekannt ist, und man weifs, in welcher Progression dieses Mischungswicht sich in der Verbindung findet. Die Zahl desselben bildet dann, statt der Zahl des Sauerstoffs, das dritte Glied der Proportion.

Ich habe als Basis dieser Berechnung eine Prämisse aufgestellt, die ich nun näher erörtern will. Es wurde nemlich angenommen, dafs man bestimmen könne, wie viele Mischungsgewichte jedes einzelnen Bestandtheils in einer Verbindung enthalten seien. So wurde z. B. gesagt in der unterschwefligen Säure ist ein Mischungewicht Schwefel und ein Mischungsgewicht Sauerstoff. Was berechtigt nun zu dieesr Annahme? Kann diese Verbindung nicht allenfalls 1 Schwefel und 2 Sauerstoff enthalten? oder 2 Schwefel und 1 Sauerstoff, oder vielleicht noch irgend ein anderes Verhältnifs? Man sieht, dafs die Beantwortung dieser Fragen von grofser Wichtigkeit für die richtige Ausmittlung der stöchiometrischen Zahl ist. Die Progression des Sauerstoffs, um bei dem obigen Beispiele zu bleiben, wird zwar bei diesen verschiedenen Annahmen immer verhältnifsmäfsig dieselbe sein, aber das Mischungsgewicht des Radikals wird dadurch sehr verschieden ausfallen. Nimmt man an, die unterschweflige Säure bestehe aus 1 Mischungsgewicht Schwefel und 1 Mischungs-

gewicht Sauerstoff, so wird der Schwefel, nach der obigen Berechnung, ungefähr die Zahl 20 erhalten. Sagt man aber, sie besteht aus 1 Schwefel und 2 Sauerstoff, so bekömmt der Schwefel die Zahl 40, und endlich nur die Zahl 10, wenn man annimmt, die unterschweflige Säure enthalte 2 Schwefel und 1 Sauerstoff. — Welches ist nun die richtige Ansicht? — Der Untersuchung dieser Frage will ich ein eigenes Kapitel wiedmen.

Bestimmung der Anzahl von Mischungsgewichten in einer Verbindung.

Wir verdanken auch hier, wie in so vielen andern Zweigen der Chemie, Berzelius eine Reihe von Forschungen, die uns, wie mir scheint, am sichersten leiten werden. Ich lege sie daher den Betrachtungen über diesen Gegenstand zum Grunde.

Die Mittel um das wahre Verhältnifs der Mischungsgewichte, ihre relative Anzahl, in den Verbindungen aufzufinden, sind vorzüglich folgende:

1. Bestimmung der Bestandtheile der Verbindung nach *Volumen.* — Wenn die Analyse zeigt, eine Verbindung bestehe aus einem Volum des Körpers A und aus einem Volum des Körpers B; so ist es gewifs am natürlichsten anzunehmen, die Verbindung enthalte auch ein Mischungsgewicht von A und ein Mischungsgewicht von B. Kein Grund spricht gegen diese Annahme. Mit demselben Rechte werden wir schliefsen, die Verbindung enthalte zwei Mischungsgewichte von A und ein Mischungsgewicht von B, wenn durch die Analyse gefunden wird, die Verbindung bestehe aus zwei Volumen von A und aus einem Volum von B. — Diese Ausmittlung der Anzahl der Mischungsgewichte durch Vergleichung mit der Anzahl der Volume liefert gewifs ein sicheres Resultat, aber sie kann bis jetzt leider nur bei wenigen gas oder dampfförmigen Körpern vorgenommen werden.

2. Schlufs aus dem Gesetze der Isomorphie. — Mitscherlich hat die wichtige Entdekung gemacht, dafs „eine gleiche Anzahl von Mischungsgewichten, wenn sie auf gleiche Weise verbunden sind, gleiche Crystallformen hervorbringen, und dafs die Crystallform nicht auf der Natur der Mischungsgewichte beruhe, sondern auf ihrer Anzahl und Verbindungsweise.“ (Wenige Ausnahmen.) Wenn also ein Körper, dessen Anzahl von Mischungsgewichten noch gesucht wird, mit einem andern gleich krystallisirt, oder isomorph ist, bei dem man sie schon kennt, so wird man hieraus auf die Anzahl der Mischungsgewichte im ersten Körper schliefsen dürfen. So kannte man z. B. die Zahl der Mischungsgewichte in der Thonerde (dem Alumiumoxyd) früher nicht mit Bestimmtheit. Mitscherlich zeigte nun: dafs die Thonerde isomorph sei mit Eisenoxyd und Manganoxyd, welche beide 1 ½ Mischungsgewichte Sauerstoff enthalten. Man durfte folglich schliefsen, dafs auch in dem Alumiumoxyd 1 ½ Mischungsgewichte Sauerstoff enhalten seien.

3. Berechnung des Verhältnisses des Sauerstoffs der Säure zu jenem des Oxydes in den Sauerstoffsalzen. — Die Menge des Sauerstoffs in dem Oxyde steht bei den Sauerstoffsalzen in einem bestimmten und regelmäfsigen Verhältnifs zu der Quantität des Sauerstoffs in der Säure. Dieses Verhältnifs bezeichnet zugleich die Anzahl der Mischungsgewichte. Man beobachtet z. B. dafs bei den einfach schwefelsauren Salzen, welche ein Oxyd enthalten, in dem sich ein Mischungsgewicht Sauerstoff befindet, das Verhältnifs des Sauerstoffs im Oxyd zu dem der Schwefelsäure sei, wie 1 : 3. Die Schwefelsäure enthält auch drei Mischungsgewichte Sauerstoff. Die salpetersauren Salze mit einem Oxyd, das aus 1 Metall und 1 Sauerstoff zusammengesetzt ist, zeigen das Verhältnifs des Sauerstoffs im Oxyd zu dem der Salpetersäure, wie 1 : 5. Die Salpetersäure enthält, wie sich auf anderm Wege bestimmen läfst, fünf Mischungsgewichte Sauerstoff. Diese Beispiele machen

es deutlich, wie man die angeführte Thatsache zur Berechnung der Anzahl der Mischungsgewichte benützen kann. Es soll, um zum Ueberflufs noch ein Beispiel zu geben, ausgemittelt werden, wie viele Mischungsgewichte Sauerstoff die Kohlensäure enthalte. Man findet durch die Analyse und durch Rechnung, dafs bei den einfach kohlensauren Salzen, die ein Oxyd mit einem Mischungsgewicht Sauerstoff enthalten, der Sauerstoff dieses Oxyds zu jenem der Kohlensäure sich verhalte, wie 1 : 2. Die Kohlensäure enthält also zwei Mischungsgewichte Sauerstoff.

4. Berechnung der Progression. — Wenn durch die obigen Mittel festgestellt ist, von welchem Punkte man bei der Berechnung der Progression auszugehen habe, so wird diese Berechnung dann sehr leicht und genau die Anzahl der Atome des negativen (die Progression bildenden) Körpers in den übrigen Verbindungsstufen angeben. Die Substanz A bilde z. B. mit B drei Verbindungen, wovon die erste 10 Theile B enthält, die zweite 20 und die dritte 30. Wenn nun ausgemacht ist, dafs in der ersten Verbindung 1 Mischungsgewicht B enthalten sei, so ist es klar, dafs die zweite 2 und die dritte 3 Mischungsgewichte B enthalte. — Mehrere Chemiker gebrauchen mit Berzelius keine Progressionen in halben Bruchzahlen 1. 1 ½. 2. 2 ½. In diesem Falle kann man die Reihe mit 2, statt mit 1 beginnen, und erhält dann die Fortschreitung: 2. 3. 4. 5. So ist z. B. nach dieser Methode bei den Oxydationsstufen des Mangans die Progression des Sauerstoffs:

2 Mangan,	2 Sauerstoff.
2 —	3 —
2 —	4 —
2 —	5 —

statt wie ich sie oben angegeben habe:

1 Mangan,	1 Sauerstoff.
1 —	1 ½ —
1 —	2 —
1 —	2 ½ —

Nach einem andern Verfahren, das Berzelius annimmt, wird die Progression so gestellt:

(R bedeute Radikal und O Sauerstoff):

2 R + 1 O. — 1 R + 1 O. — 2 R + 3 O. — 1 R + 2 O. 2 R + 5 O.

Bei dieser Methode ändert also auch der positive Bestandtheil seine Quantität.

Die Verweisung der Bruchzahlen rührt daher, dafs mehrere Chemiker annehmen, das Mischungsgewicht sei zugleich das Gewicht eines Atoms. Da nun die Atome nicht weiter theilbar, und folglich halbe Atome ein Unding sind, so können auch halbe Bruchzahlen nicht zugelassen werden. Wenn man aber alles hypothetische aus der Betrachtung der Verbindungsweise verbannt, wenn man statt Atom-Gewicht, mit L. Gmelin, den Ausdruk Mischungsgewicht gebraucht, und darunter überhaupt nur die auf eine Einheit reduzirte Menge eines Körpers versteht, womit er in seine Verbindungen eingeht, so ist nichts der Annahme jener Fortschreitung in halben Bruchzahlen entgegen. Als die einfachste und natürlichste Betrachtungsart scheint sie mir daher in allen Fällen den Vorzug zu verdienen, wo nicht besondere Gründe beweisen, dafs das Radikal mit zwei Atomen in der Verbindung enthalten sei. Dieses Verfahren gewährt auch den Vortheil, dafs das electro-positive Element immer als constante Gröfse in allen Verbindungen mit dem nemlichen electro-negativen Körper bleiben kann.

Aus den angeführten Thatsachen lassen sich mehrere Folgerungen und Berechnungen für spezielle Fälle machen. Ich werde diese gelegentlich bei der Geschichte der einzelnen Stoffe anführen.

Die bisher entwikelten stöchiometrischen Gesetze mögen vor der Hand als für die unorganischen Körper gültig betrachtet werden. In wie fern sie auch auf die organischen Substanzen Anwendung finden, will ich später, in der Einleitung zum organischen Theil der pharmaceutischen Chemie, erörtern.

Richter, J. B., Anfangsgründe der Stöchiometrie. Breslau und Hirschberg. 1792 — 94. 3 Bde. — Ferner: Ueber die neuern Gegenstände der Chemie. 11 Stüke. Breslau. 1791 — 1802. — Ferner: Neueste Entdekung einer besondern quantitativen Elemente-Ordnung. Crells chem. Ann. I. 442.

Proust, L., Journal de physique. 1801 — 05.

Dalton, J., A new System of chemical Philosophy; übersetzt von F. Wolff, 2 Bde. Berlin. 1812 — 13.

Gay-Lussac, über die Verbindungen gasförmiger Körper, aus den Mémoires de la societé d'Arceuil, T. 2. übers. in Gilb. Annal. VI. 6.

Berzelius, J. J., Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind. Gilb Annal. VII. 249 u. 415. — VIII. 161. u. 227. — X. 162. 235 u. 235 u. 277. — XVI. 131. — XXIII. 393. — XXIV. 31. — Ferner: Schweigg. Journ. XI. 419. — XIII. 240. — XIV. 446. — XXI. 307.

—— Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen u. s. w. S. S. 24.

—— über die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen; Poggend. Annal. VII. 397. u. VIII. 1. u. 177. — Ferner: Lehrb. d. Chem. übersetzt von Wöhler, III. Bd. 1ste Abtheilung. S. 87 u. f.

Mitscherlich, E., sur la rélation, qui existe entre la forme cristalline et les propriètés chimiques. Anual. de Chim. XIV. 172. XIX. 359. — XXIV. 264 u. 355.

Dumas, J., sur quelques points de la théorie atomistique. Ann. de chim. XXXIII. 337. u. Poggend. Annal. IV. 293 u. 416.

Bischoff, C. G., Lehrbuch der Stöchiometrie. Erlangen. 1819.

Buff, H., Versuch eines Lehrbuchs der Stöchiometrie. Nürnberg. 1829.

Osann, G., Meſskunst der chemischen Elemente. 2te Auflage. Jena. 1830.

Wir haben nun mit diesen Betrachtungen den allgemeinen Theil der pharmaceutischen Chemie beendigt. Eine Geschichte der Fortschritte dieser Wissenschaft zu geben, liegt nicht in meinem Plan. Ich würde nur das hundertmal ge-

sagte wiederholen müssen. Nicht unzweckmäfsig scheint es mir aber, die für pharmaceutische Chemie wichtigsten Lehrbücher anzuführen.

Lehrbücher:

Göttling, J. F. A., Handbuch der Pharmacie. Jena. 1800.

Westrumb, J. F., Handbuch der Apothekerkunst. 3te Auflage. Hannover. 1803 -- 05.

Hermbstädt, S. F., Grundrifs der Pharmacie. 2te Aufl. Berlin. 1808 -- 10.

Trommsdorff, J. B., pharmaceutisch-chemisches Wörterbuch. Erfurt. 1806 -- 13. Supplementband. Gotha. 1822.

-- -- die Apothekerschule. 2te Aufl. Erfurt. 1820.

-- -- Handbuch der Pharmacie, 3te Aufl. Erfurt. 1827.

Bucholz, Ch. F., Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Operationen. 2te Aufl. Leipzig. 1818.

-- -- Katechismus der Apothekerkunst. 2te Aufl. Herausg. von R. Brandes. Erfurt. 1820.

-- -- Grundrifs der Pharmacie. 3te Aufl. Herausg. von Fr. C. Bucholz. Erfurt. 1824.

Döbereiner, J. W., Elemente der pharmaceutischen Chemie. 2te Aufl. Jena. 1819.

Hänle, J. F., Lehrbuch der Apothekerkunst. 2 Bde. Leipz. 1820.

Hagen, C. G., Lehrbuch der Apothekerkunst. 7te Aufl. Königsberg. 1821.

Buchner, J. A., vollständiger Inbegriff der Pharmacie. 7 Bde. Nürnberg 1821 -- 30. (wird fortgesetzt; bisher sind 5 Bde. erschienen.)

Geiger, Ph. L., Handbuch der Pharmacie. 2 Bde. 3te Aufl. Heidelberg. 1830.

Pfaff, C. H., System der Materia medica nach chemischen Principien. 5 Bde. Leipzig. 1808 -- 17. Zwei Supplementbände. 1821 u. 1824.

Dulk, Fr. Ph., die preufsische Pharmakopoe, übersetzt und erläutert. 2 Bde. Leipzig. 1828 -- 29. 2te Auflage. 1830.

Orfila, M. P., Traité de Chimie médicale. Paris. 1818. übers. vou Tromsdorff. Erfurt. 1819 -- 20. 2 Bde.

Caventou, Traité élémentaire de Pharmacie théorique. Paris. 1819.

Chevallier et Jdt, Manuel du Pharmacien. 2 V. Paris 1825.

Henry et Guibourt, Pharmacopée raisonnée, ou traité de Pharmacie théorique et pratique; 2 Vol. Paris. 1828.

Lassaigne, J. L., Abrégé élémentaire de Chimie considerée, comme science accessoire à l'étude de la médicine etc. 2 Vol. Paris. 1829.

Unorganische Körper.

Nichtmetallische Elemente und ihre Verbindungen untereinander.

Die einfachen Körper, welche dem unorganischen Reiche, dem Mineralreich, angehören, zerfallen in zwei Klassen: nichtmetallische Elemente und Metalle.

Die nichtmetallischen Elemente, die Metalloide, wie sie auch bisweilen genannt werden, zeichnen sich durch folgende Haupt-Charaktere aus:

Sie sind nicht fähig, die Electricität zu leiten. Sie bilden durch Verbindung mit Sauerstoff keine basischen (electropositiven) Oxyde, sondern entweder saure (electro-negative) oder indifferente, neutrale.

Man hat bis jetzt folgende 12 nichtmetallische Elemente entdeckt: Sauerstoff, Wasserstoff, Stikstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel, Selen, Kohlenstoff, Bor.

Unter diesen Stoffen zeigen immer einige in gewissen Eigenschaften Aehnlichkeit miteinander, so dafs sie dadurch natürliche Gruppen bilden. Der Sauerstoff, der Wasserstoff und der Stikstoff sind unter den nichtmetallischen Elementen allein permanent elastische Gase. Das Chlor, Brom,

Jod und Fluor besitzen in ihren Verbindungen und zum Theil in ihren Eigenschaften als Elemente die auffallendste Analogie. Phosphor, Schwefel und Selen haben schon Aehnlichkeit in den äufsern Charakteren, und sie zeigen diese auch in ihrer Eigenschaft zu schmelzen und sich zu verflüchtigen, in ihrer leichten Brennbarkeit und in mehreren ihrer Verbindungen. — Kohlenstoff und Bor sind die feuerständigen (unschmelzbaren und nicht flüchtigen) Metalloide.

Damit die Stoffe, welche diese Aehnlichkeiten besitzen, nebeneinander zu stehen kommen, werde ich die nichtmetallischen Elemente in der Ordnung abhandeln, wie ich sie vorhin ausgezählt habe. Die Reihe eröffnen also die drei permanent elastischen Gase, dann folgt das nicht permanente Chlor-Gas, das flüssige Brom, hierauf die verdampfbaren festen Elemente, und den Beschlufs machen die zwei feuerständigen elementaren Körper.

Bei der Geschichte der verschiedenen Stoffe werde ich zuerst das Element selbst betrachten und hierauf seine medizinisch-wichtigen Verbindungen mit jenen Elementen, die schon abgehandelt sind. Bei jedem einzelnen Körper will ich, um durch eine fesstehende Ordnung das Studium zu erleichtern, zuerst seine deutsche und lateinische Nomenklatur anführen; dann die kurze Geschichte der Entdekung und der wichtigsten Arbeiten über denselben; hierauf das natürliche Vorkommen; dann die physichen und chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung; hierauf die Hauptsache von der Anwendung in der Medizin und Pharmacie und endlich die Verfälschungen und Verunreinigungen, denen er unterworfen ist.

Sauerstoff.

Sauerstoff-Gas. Lebensluft. Feuerluft.

Oxygenium. Gas oxygenium.

Geschichte. — Die wichtige Entdekung des Sauerstoffs machte Priestley im Jahr 1774 und fast gleichzeitig

Scheele, ohne etwas von Priestleys Arbeiten zu wissen. Später untersuchte Lavoisier die Eigenschaften dieses Körpers mit besonderer Ausführlichkeit.

Natürliches Vorkommen. -- Der Sauerstoff findet sich unter allen Substanzen am häufigsten in der Natur. Die Angabe auch nur seines wichtigsten Vorkommens mag diefs beweisen. Der Sauerstoff bildet einmal einen Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft, wovon er dem Volum nach beiläufig den fünften Theil ausmacht. Schon dieses Vorkommen zeigt seine ungeheure Verbreitung. Ferner findet er sich wieder in der gröfsten Menge verbreitet im Wasser, welches in 100 Theilen 88,89 Sauerstoff enthält. Er kömmt in ungemein beträchtlicher Quantität in einer Menge von Mineralien vor, so dafs er einen grofsen Theil der festen Erde bildet. Namentlich findet man ihn in der Kieselerde, der Thonerde, dem Kalk, welche die Hauptbestandtheile aller Gebirgsmassen sind. Endlich erwähne ich noch, dafs der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil fast aller eigenthümlichen organischen Substanzen ist, aus deren Verbindung und Mengung die sämmtlichen vegetabilischen und thierischen Organismen bestehen.

Bereitung. — Um das Sauerstoffgas in gröfseren Quantitäten darzustellen, bedient man sich am besten des Mangan-Hyperoxyds, des sogenannten Braunsteins, eine Verbindung des Mangan-Metalls mit Sauerstoff. Man erhält zwar durch diese Methode kein chemisch reines Gas, allein es ist fast zu allen medizinischen und pharmaceutischen Zwecken vollkommen tauglich. Zur Gewinnung des Sauerstoffs aus Braunstein kann man zwei verschiedene Methoden anwenden.

1. Man wählt reine, krystallisirte Stüke von Mangan-Hyperoxid, das Weichmanganerz der Mineralogen. Es geschieht manchmal, dafs man im Handel unter dem Namen Braunstein statt des ächten Weichmanganerzes ein Gemeng desselben mit Glanzmanganerz, Manganoxyd-Hydrat, erhält. Ein solcher Braunstein liefert viel weniger Sauerstoffgas.

Man erkennt diese Beimengung daran, dafs das Erz beim Erhitzen Wasser ausgiebt, und dafs einzelne härtere Theile einen braunen Strich annehmen. Das Hartmanganerz, Manganoxyd, welches indessen wohl selten als Braunstein in den Handel kömmt, ist zur Sauerstoffbereitung ganz untauglich. Es giebt, als Oxyd, nur sehr wenig Sauerstoff, und überdiefs, da es nicht selten Kohle beigemengt enthält, viel Kohlensäure. Der Braunstein kömmt bisweilen in Begleitung von kohlensaurem Kalk vor; diese Beimengung liefert ein mit Kohlensäure gemengtes Sauerstoffgas. Die Gegenwart des kohlensauren Salzes wird dadurch erkannt, dafs verdünnte Salzsäure in der Kälte aus dem gepulverten Braunstein Gasblasen, unter schwachem Aufbrausen entwikelt. Um die Kohlensäure wegzuschaffen rührt man das feine Pulver des Mangan-Hyperoxydes mit kalter verdünnter Salzsäure um, wascht es dann aus und troknet es. Oder man gebraucht es unmittelbar, ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure, zur Bereitung des Sauerstoffgases, fängt aber dann dasselbe über Kalk-Milch (im Wasser ungerührten Kalk) auf. Der Kalk absorbirt die Kohlensäure, indem sich kohlensaurer Kalk bildet, welcher sich zu Boden setzt. Das fein gepulverte Mangan-Hyperoxyd wird in eine gewöhnliche Artillerie-Bombe gebracht, so dafs diese beiläufig zu $^3/_4$ damit gefüllt ist. Man schlägt in die Oeffnung derselben eine luftdicht einpassende gekrümmte eiserne Röhre, welche mit der pneumatischen Wasserwanne in Verbindung gesetzt wird. (Die pneumatische Wanne ist ein zum Auffangen der Gase bestimmtes gröfseres oder kleineres Becken, das mit Wasser gefüllt ist, wenn das Gas sich nicht darin löst, oder mit Queksilber, wenn es in Wasser auflöslich ist.) Statt einer Bombe kann man sich auch der eisernen Flaschen bedienen, welche zur Bereitung des metallischen Kaliums in Anwendung sind. Weniger tauglich, doch ebenfalls brauchbar, sind die gewöhnlichen Retorten von Eisen oder Thon, weil die hermetische Verschliefsung des Aparates Schwierigkeiten macht. Man bringt nun das Gefäfs in einen gut ziehenden Windofen

und erhitzt es bis zum Glühen. Die ersten Portionen des sich entwikelnden Gases sind noch mit atmosphärischer Luft aus den Gefässen gemengt. Man erkennt, dafs es Zeit sei, das Gas zu sammeln, wenn ein in die Probe getauchter glimmender Spahn sich mit Lebhaftigkeit und zu wiederholten malen entflammt. Das Sauerstoffgas wird in mit Wasser gefüllten Flaschen, Gloken oder Cylindern aufgefafst. Findet trotz eines verstärkten Hitzgrades keine Gasentwiklung mehr statt, so ist die Operation beendigt. In dem Gefäfs, in welchem der Braunstein geglüht wurde, bleibt ein braunes Pulver zurük, Gemeng von Manganoxydul mit Manganoxyd. Diese Methode, Sauerstoffgas darzustellen, ist besonders zu empfehlen, wenn man grofse Quantitäten desselben nöthig hat. Ein französisches Kilogramm (beiläufig 2 Pfunde) käuflicher Braunstein liefert ungefähr 40 bis 50 Liter (2000 bis 2500 Cubikzolle) Sauerstoff.

Theorie. — Das Mangan-Hyperoxyd besteht aus 1 Mischungsgewicht Mangan (einem Metall) und 2 Mischungsgewichten Sauerstoff. Durch die Wirkung des Wärmestoffs wird nun diese Verbindung theilweise zersetzt. Aus einer Portion Mangan-Hyperoxyd entwikelt sich 1 Mischungsgewicht Sauerstoff, und es bleibt eine Verbindung zurück von 1 Mangan und 1 Sauerstoff, das Manganoxydul. Aus einer andern Portion Mangan-Hyperoxyd scheidet sich nur ½ Mischungsgewicht Sauerstoff aus, so dafs eine Verbindung zurückbleibt von 1 Mangan mit 1½ Sauerstoff, das Manganoxyd. Die Produkte der Operation sind daher: frei gewordenes Sauerstoffgas und ein Gemeng von Manganoxydul mit Mangoxyd das sogenannte Manganoxydul-Oxyd.

2) Das Sauerstoffgas läfst sich auch aus dem Braunstein mit Hülfe der Schwefelsäure darstellen. Dieses Verfahren liefert zwar eine weniger reichliche Ausbeute, als das vorige, aber es gewährt den Vortheil, dafs man die Operation in gläsernen Gefässen vornehmen kann und ohne dafs man einen so bedeutenden Hitzgrad nöthig

hat. Man bringt nach dieser Methode reines gepulvertes Mangan-Hyperoxyd in eine Glasretorte, übergiefst es mit gleichen Theilen sogenannter englischer Schwefelsäure (die nicht mit Wasser verdünnt wurde) kittet an den Hals der Retorte eine gekrümmte gläserne Röhre an, und erhitzt bis zum Sieden. Das Gas wird wie vorhin über Wasser aufgefangen.

Theorie. — Das Mangan-Hyperoxyd ist, wie alle Hyperoxyde, nicht fähig sich mit den Säuren zu verbinden; das Mangan-Oxydul aber hat grofse Verwandtschaft zu denselben. Erhitzt man nun jenes Hyperoxyd mit Schwefelsäure, so treibt diese wegen ihrer Affinität zum Manganoxydul, aus dem Mangan-Hyperoxyd 1 Mischungsgewicht Sauerstoff aus. Es entsteht somit eine Verbindung von 1 Mischungsgewicht Mangan und 1 Mischungsgewicht Sauerstoff, das Manganoxydul, und dieses vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul, welches in der Retorte zurückbleibt. Das freigewordene 1 Mischungsgewicht Sauerstoff entwikelt sich als Gas. Man sollte also bei dieser Operation, wo sich das Mangan-Hyperoxyd in Oxydul verwandelt, mehr Sauerstoff erhalten als bei der vorigen, wo ein Theil des Braunsteins nur zu Manganoxyd wird. Theoretisch betrachtet ist diefs allerdings richtig, allein bei der Ausführung beobachtet man, dafs die Zersetzung des Mangan-Hyperoxyds nur langsam und unvollständig vor sich geht. Es bleibt immer eine gewisse Menge Braunstein unzerlegt in der Retorte zurück, und hieraus wird es erklärlich, warum dieses Verfahren nicht so productiv ist.

3. Mufs man vollkommen reines Sauerstoffgas zu analytischen Zwecken haben, so ist es am besten dasselbe aus chlorsaurem Kali darzustellen. Dieses Salz wird in einer gläsernen Retorte allmählig erhitzt. Zuerst schmilzt es, dann zersetzt es sich unter ziemlich reichlicher Entwiklung von Sauerstoffgas. Man darf dieses nicht über Wasser auffangen, weil sich sonst etwas (stikstoffhaltige) atmosphä-

rische Luft, die in Wasser gelöst ist, dem Gase beimengen, und es folglich verunreinigen würde. Man sammelt es darum in der pneumatischen Queksilber-Wanne und in Glocken oder Cylindern, die mit Queksilber gefüllt sind. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs man bei dieser Bereitung des reinen Sauerstoffgases mit besonderer Sorgfalt sich überzeugen müsse, dafs alle Luft aus der Retorte ausgetrieben sei, bevor man das Gas selbst auffafst.

Theorie. — Die Chlorsäure des chlorsauren Kalis besteht aus Chlor und Sauerstoff, und das Kali (Kaliumoxyd) aus Kalium und Sauerstoff. Diese beiden Substanzen geben nun ihren Sauerstoff bei der Erhitzung vollständig ab, und dieser entweicht gasförmig. Das Chlor und das Kalium, welche dadurch frei geworden sind, verbinden sich miteinander zu Chlor-Kalium, das den Rückstand in der Retorte bildet.

Eine vierte Methode das Sauerstoff-Gas zu bereiten, besteht darin, dafs man rothes Queksilberoxyd in einer Glasretorte erhitzt, wobei es in seine Bestandtheile metallisches Queksilber und Sauerstoff zerfällt. Diese Methode verdient aber nicht zur pharmaceutischen Anwendung empfohlen zu werden, weil sie wegen dem hohen Preise des Queksilberoxyds ökonomisch unvortheilhaft ist.

Die alte Methode Sauerstoff durch Erhitzen von salpetersaurem Kali (Salpeter) zu gewinnen, liefert ein unreines Präparat.

Eigenschaften. — Der Sauerstoff ist ein permanentelastisches, farbloses, unsichtbares, geruch- und geschmackloses Gas. Sein specifisches Gewicht beträgt, das der Luft = 1 gesetzt: 1,1026 nach den Versuchen von Berzelius und Dulong; er ist somit etwas schwerer, als die atmosphärische Luft. Das absolute Gewicht eines Liters ist bei 0° C und 28'' Luftdruk ebenfalls nach Berzelius und Dulong 1,4323 Gramm. Durch starke und rasche Compression wird das Sauerstoffgas leuchtend. Es ist unter allen Substanzen allein fähig, das Athmen zu unterhalten und in der Luft der Be-

standtheil, welcher sie zur Respiration tauglich macht. Trotz dieser Eigenschaft wirkt es doch, zu lange anhaltend und in zu grofsen Quantitäten eingeathmet, nachtheilig auf die Lungen, ja es kann selbst Entzündung derselben hervorbringen. Diese Erscheinung rührt daher, dafs die Lungen nicht gewöhnt sind, reines Sauerstoffgas zu athmen, sondern dieses, wie es in der Luft vorkömmt, mit sehr viel Stikgas gemengt. Das reine Sauerstoffgas wirkt zu reizend auf die Respirationsorgane. — Der Sauerstoff unterhält unter allen Körpern die Verbrennung mit der gröfsten Lebhaftigkeit, viel kräftiger als die atmosphärische Luft. Ein glimmender Spahn entflammt sich darin im Moment und brennt mit dem glänzendsten Lichte. Glühende Kohle in Sauerstoffgas gebracht, verbrennt mit lebhaftem blaulichweifsem Lichte und unter Funken-Sprühen. Schmelzender Schwefel entzündet sich darinn und brennt ruhig mit sehr schön blauer Flamme. Phosphor verbrennt äufserst lebhaft und mit dem hellsten, in hohem Grade blendenden Lichte. Metallisches Eisen, z. B. eine Uhrenfeder, an welche man ein Stükchen Schwamm befestigste, den man anzündet, wird in Sauerstoffgas sogleich glühend, und schmilzt, indem es nach allen Richtungen Funken sprüht. Diese Verbrennungserscheinungen sind für den Sauerstoff so charakteristisch, dafs man ihn dadurch schon von allen andern Körpern unterscheiden kann. (Höchstens mit Stikoxidulgas wäre bei flüchtiger Untersuchung eine Verwechslung möglich). Dafs der Sauerstoff nicht selbst brennbar sei, ergiebt sich aus den obigen Versuchen.

Der Sauerstoff kann sich mit allen einfachen Körpern verbinden, mit alleiniger Ausnahme des Fluors, welches man noch nicht isolirt dargestellt hat. Unter den nichtmetallischen Elementen zeigen die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff: der Wasserstoff und das Bor, dann folgen der Kohlenstoff, der Phosphor, der Schwefel, das Selen, und die geringste besitzen das Jod, Brom, Chlor und der Stikstoff. Ob die Verwandtschaftsfolge genau nach der Ordnung

statt finde, wie diese Elemente hier aufgezählt sind, möchte nicht leicht mit vollkommmener Bestimmtheit zu entscheiden sein.

In Wasser ist das Sauerstoffgas nur sehr schwer auflöslich, wie sich schon daraus ergiebt, dafs man es ohne merklichen Verlust über Wasser auffangen kann. Nach den Versuchen von Dalton absorbirt 1 Maafs kaltes Wasser blofs 0,037 Maafse Sauerstoffgas.

Weder durch die heftigste Hitze, noch durch die Wirkung der Electricität, noch endlich durch Behandlung mit den mannigfaltigsten Substanzen hat man bis jetzt aus dem reinen Sauerstoffgase einen andern Körper abscheiden können. Es ist folglich ein unzerlegter Stoff, ein Element.

Zur Vergleichung der Verbindungsverhältnisse der übrigen Körper setze ich, wie schon früher bemerkt wurde, das Mischungsgewicht des Sauerstoffs = 10.

Anwendung. — Im reinen Zustande findet das Sauerstoffgas medizinische Anwendung als Wiederbelebungsmittel bei Scheintodten. Man bläst es vermittelst verschiedener Vorrichtungen in die Lungen ein. Ganz abgesehen ferner von dem Vorkommen des Sauerstoffs in der Luft und im Wasser, hat dieser Körper das gröfste Interesse für medizinische Chemie, da er durch seine Verbindungen mit andern Stoffen eine Menge von Arzneimitteln liefert, und Substanzen, welche zur Darstellung pharmaceutischer Präparate verwendet werden.

Verunreinigungen. — Die häufigste Verunreinigung, welcher das Sauerstoffgas unterworfen ist, ist die mit kohlensaurem Gas, von dem Gehalt des Braunsteins an kohlensaurem Kalk. Man hat Grund, diese Verunreinigung zu vermuthen, wenn ein glimmender Spahn nur matt in dem Sauerstoffgase brennt. Die Gegenwart der Kohlensäure wird dadurch aufser Zweifel gesetzt, dafs das unreine Gas die mit Wasser verdünnte Lakmustinktur, beim Umrütteln damit, röthet, und das Kalkwasser milchig trübt, indem sich kohlensaurer Kalk bildet. — Weniger wichtige Verunreinigungen sind

die mit Stikgas, aus der athmosphärischen Luft der Gefässe und des Wassers, und mit Kohlenoxydgas, wenn ein schlechter, Kohle haltiger Braunstein (Hartmanganerz) angewendet wurde. Zur sichern Ausmittlung dieser Beimengungen wird eine Analyse des Gasgemenges erfordert, die man aber, für die medizinischen Zwecke, wohl äufserst selten vorzunehmen hat.

Unter allen Eigenschaften des Sauerstoffs ist bei weitem am wichtigsten, die: mit grofser Lebhaftigkeit die Verbrennung zu bewirken. Fast alle Schriftsteller betrachten daher den Verbrennungsprozefs bei der Geschichte des Sauerstoffs. Wir wollen zuerst die frühern Erklärungsarten dieser interessanten Erscheinung durchgehen, und dann sehen, welchen Begriff wir uns jetzt von der Natur der Verbrennung, von den Ursachen ihrer Phänomene machen können.

Theorie der Verbrennung.

Die erste, jetzt noch erwähnenswerthe Theorie des Verbrennungsprozesses ist die von Stahl zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgestellte. Nach diesem Chemiker enthält jeder brennbare Körper einen eigenthümlichen Stoff in seiner Mischung, den Brennstoff oder das Phlogiston. Von der Annahme dieses sogenannten Phlogistons erhielt diese Ansicht die Benennung: phlogistische Theorie der Verbrennung. Wenn nun ein brennbarer Körper verbrennt, scheidet sich das Phlogiston aus ihm ab, und diese Abscheidung ist von Wärme und Lichtentwicklung begleitet, daher das Feuer. Häufig geräth das Phlogiston bei seiner Ausscheidung in eine zitternde Bewegung; es flakert hin und her, und dadurch bildet sich die Flamme. Zur Verbrennung ist darum der Zutritt von atmosphärischer Luft nothwendig, weil das Phlogiston sehr grofse Verwandtschaft zu derselben hat, und sich folglich bei Gegenwart von Luft mit besonderer Leichtigkeit aus dem brennbaren Körper ausscheidet. Wenn eine Substanz verbrannt ist, so hat sie ihr

Phlogiston verloren, und darum sind die Rückstände der Verbrennung, nicht mehr brennbar.

Obwohl es Stahl nicht gelang die Existenz des Phlogistons durch bestimmte Versuche zu beweisen, obwohl daher seine Theorie nur eine Hypothese war, schien sie doch bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft sehr plausibel; sie wurde von allen Chemikern angenommen und galt als vollkommen naturgemäfs bis zu den schönen Untersuchungen von Lavoisier.

Dieser berühmte Chemiker beobachtete die Phänomene der Verbrennung mit viel gröfserer Genauigkeit als es vor ihm geschehen war. Er fand (im Jahr 1782) dafs wenn man alle Verbrennungs-Produkte sorgfältig aufsammelt und wiegt, ihr Gewicht gröfser sei, als das des Körpers vor der Verbrennung. So z. B, wenn Eisen an der Luft geglüht, verbrannt wird, wiegt es nach der Verbrennung mehr als vor derselben. Diese Thatsache allein mufste der Stahlschen Theorie den Todesstofs geben. In der That, wenn sich bei der Verbrennung ein Stoff ausscheidet, das Phlogiston, wie ist es möglich, dafs der verbrannte Körper an Gewicht zunehme? — er sollte vielmehr leichter werden. — Levoisier gieng noch weiter. Er zeigte, dafs die Ursache dieser Gewichtsvermehrung daher rühre, dafs der brennbare Körper Sauerstoff aufnahm, und fand, dafs bei allen von ihm beobachteten Verbrennungen der Sauerstoff es sei, der sich mit der brennbaren Substanz verbindet. Er nahm Verbrennungen in verschlossenen Gefässen vor und in reinem Sauerstoffgas; wog den brennbaren Körper und den Sauerstoff vor der Verbrennung, dann beide wieder nach derselben, und bewies, dafs der verbrannte Stoff genau so viel an Gewicht zugenommen, als der Sauerstoff daran abgenommen hatte. Er bewies ferner, dafs man den Sauerstoff wieder aus manchen verbrannten Substanzen, z. B. aus Quecksilberoxyd, ausscheiden könne, und dafs dadurch die Verbrennlichkeit des brennbaren Körpers wieder hergestellt werde. Aus diesen, mit aller Genauigkeit angestellten Ver-

Versuchen durfte er nun den wohlgegründeten Schlufs ziehen: dafs die Verbrennung, weit entfernt auf einer Ausscheidung des sogenannten Phlogistons zu beruhen, vielmehr durch die Verbindung eines Stoffes mit dem brennbaren Körper hervorgebracht werde. Lavoisier stellte daher eine Theorie auf, welche jener von Stahl geradezu entgegengesetzt war, und die man darum die antiphlogistische Theorie der Verbrennung nannte. Die Grundzüge derselben sind folgende:

Bei jeder Verbrennung verbindet sich der Sauerstoff mit dem brennbaren Körper. Die Verbrennung ist also nichts anderes, als eine Oxydation, und man kann jede Oxydation auch wenn sich kein Feuer dabei zeigt, als im Wesentlichen mit der Verbrennung übereinkommend betrachten und daher Verbrennung nennen.

Durch die Versuche von Lavoisier wurde nun zwar auf das Klarste bewiesen, dafs kein Phlogiston existire, sondern dafs bei der Verbrennung eine Verbindung mit Sauerstoff statt finde, allein diese Thatsache erklärte zwei Hauptphänomene des Verbrennungsprozesses noch nicht, die Entwiklung von Wärme und Licht, die Feuererscheinung.

Um die oft so bedeutende Wärmeentwiklung zu erklären, bediente sich Lavoisier Blaks Theorie der latenten Wärme. Er sagte, der Sauerstoff enthält als Gas eine beträchliche Menge Wärmestoff, der latent ist, der nur zu seiner Ausdehnung verwendet wird. Bei der Verbrennung wirkt nun der Sauerstoff im gasförmigen Zustande, und geht aus demselben in den flüssigen oder festen über. Durch diese bedeutende Verdichtung wird sein latenter Wärmestoff frei; er braucht ihn nicht mehr im flüssigen oder festen Zustand, er giebt ihn also ab, und dadurch wird Wärme erzeugt.

Die Quelle der Lichtentwiklung suchte Lavoisier ebenfalls in dem Sauerstoffgas. Es war bekannt, dafs dieses Gas durch Zusammendrüken stark leuchtet. Er konnte daher behaupten: der Sauerstoff enthält sehr viel gebundenes Licht

und dieses wird dadurch frei, dafs sich das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit dem brennbaren Körper verdichtet, also comprimirt wird.

Eine Theorie, welche sich auf so gründlich untersuchte Thatsachen stützte, mufste nothwendig die alte hypothetische Ansicht verdrängen, und bald die allein herrschende werden. Sie blieb es auch bis auf die neuesten Zeiten.

Als die Erfahrungen zahlreicher und die Beobachtungen mit den Fortschritten der Wissenschaft noch genauer geworden waren, fand sich, dafs die Theorie von Lavoisier einige Einschränkungen erleiden müsse, und dafs seine Erklärung der Wärmeentwiklung während der Verbrennung in vielen Fällen unzureichend sei. Die Thatsache zwar, es erfolge bei der Verbrennung eine chemische Verbindung, nicht Entbindung eines Stoffes blieb unbestritten, und wird immer unwiderleglich bleiben, weil sie auf das schärfste bewiesen ist. Allein es zeigte sich, dafs man nicht einem Körper allein die Eigenschaft zuschreiben dürfe, die Verbrennung hervorzurufen.

Wenn man nemlich von dem Grundsatze ausgeht, und dieser ist wohl der am allgemeinsten angenommene, das Wesen der Verbrennung bestehe in der Feuererscheinung bei chemischen Verbindungen, so läfst sich durch viele Thatsachen beweisen, dafs nicht blofs der Sauerstoff, sondern noch andere Körper unter Feuererscheinung sich mit einander vereinigen, also verbrennen können. Lavoisiers Satz: jede Verbrennung ist Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff, war folglich zu allgemein gestellt. Einige Beispiele mögen diefs darthun.

Das Chlor ist eine elementare, somit Sauerstoff freie Substanz. Es verbindet sich aber unter wirklicher Verbrennung mit vielen Stoffen, z. B. Phosphor, Kalium, Antimon, Kupfer. Der Dampf des Jods, ebenfalls eines Elementes, bewirkt bei seiner Verbindung mit metallischem Kalium Wärme und Lichtentwiklung. Sehr viele Metalle vereinigen sich unter lebhaftem Glühen mit Schwefel, auch wenn aller

Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen ist, wenn man z. B. die Verbindung in einer Atmosphäre von Stikgas oder Wasserstoffgas vornimmt. Kalium verbrennt in Schwefel-Wasserstoffgas sehr lebhaft unter Bildung von Schwefelkalium und Abscheidung von Wasserstoff. Phosphor und Jod vereinigen sich auch im luftleeren Raume mit Entwiklung von Wärme und Licht. — Aus diesen Beispielen schon ist es klar, daſs man nicht behaupten kann, der Sauerstoff sei allein fähig Verbrennung zu bewirken.

Lavoisier hatte die Wärme bei der Verbrennung durch den Uebergang des Sauerstoffgases in den flüssigen oder festen Zustand erklärt, wobei sein latenter Wärmestoff frei werden müsse. Zum Beweise gegen diese Erklärung will ich einige Fälle von Verbrennungen durch Sauerstoff anführen, wo dieser Körper nicht nur nicht verdichtet, sondern vielmehr bedeutend ausgedehnt wird.

Bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff wird ein ungemein hoher Hitzgrad hervorgebracht. Das Produkt der Verbindung, das Wasser, verwandelt sich dadurch im Moment seiner Bildung in Wasserdampf, welcher sich so sehr ausdehnt, daſs er einen bedeutend gröſsern Raum einnimmt, als der des Sauerstoffs und des Wasserstoffs zusammengenommen vor der Verbrennung war. Es kann also hier kein latenter Wärmestoff frei werden, da im Augenblik der Verbindung die groſse Ausdehnung erfolgt, vielmehr muſs aus den umgebenden Körpern noch mehr aufgenommen werden, und darum sollte eher Kälte als Wärme entstehen.

Die Salpetersäure ist eine flüssige Verbindung von Stikstoff mit Sauerstoff. Uebergieſst man Terpentin-Oel mit dieser Säure, in ganz konzentrirtem Zustand, so erfolgt die heftigste Entflammung unter Bildung fast nur gas- oder dampfförmiger Produkte. In diesem Falle hat also der Sauerstoff im flüssigen Zustande Verbrennung bewirkt, und als Folge derselben sind meist elastisch-flüssige Stoffe entstanden. Der Sauerstoff ist somit, weit entfernt sich zu verdichten, viel-

mehr in einen minder dichten Zustand übergegangen, und demungeachtet erfolgte eine so bedeutende Erhitzung.

Eine noch auffallendere Thatsache gegen die Erklärung von Lavoisier liefert die Verbrennung des Schiefspulvers. In dieser Substanz ist der Sauerstoff in einer festen Verbindung enthalten, nemlich im sogenannten Salpeter. Der Hauptbestandtheil dieses Salzes ist die Salpetersäure, deren Sauerstoff den die Verbrennung bewirkenden Bestandtheil des Schiefspulvers bildet. Die Produkte der Entzündung dieses Stoffes sind meistens Gase. Der Sauerstoff geht also hiebei von dem festen Zustande in den elastisch-flüssigen über; es kann daher nicht die Rede davon sein, dafs er latente Wärme abgebe, sondern er müfste vielmehr wieder, durch Aufnahme derselben, Kälte erzeugen.

Gegen diese Thatsachen war nichts einzuwenden; man suchte daher die Wärme-Entwiklung auf einem andern Wege zu erklären. Es wurde nemlich die Behauptung aufgestellt, dies pecifische Wärme, die Wärme-Capacität der verbrennenden Stoffe sei gröfser, als die des Verbrennungsproduktes. Diese Meinung, wenn sie sich durch Versuche unterstützen liefs, würde allerdings die Erhitzung genügend erklären. Wenn z. B. der Sauerstoff und der Wasserstoff zusammengenommen eine gröfsere Wärme-Capacität besitzen, als ihr Verbrennungsprodukt, der Wasserdampf; so kann man sagen, diese gröfsere Menge von Wärmestoff mufs bei der Bildung des Wassers frei werden, folglich Erwärmung bewirken. Diese Erklärnng war aber eine blofse Annahme, die sich auf keine bestimmten Versuche gründete. Solche Versuche wurden nun von Dulong und Petit angestellt, und dadurch jene Behauptung vollständig widerlegt. Dulong und Petit fanden, dafs die Wärme-Capacität der Verbrennungsprodukte nicht nur nicht geringer sei, als die der Stoffe vor der Verbrennung, sondern selbst in sehr vielen Fällen gröfser. Die veränderte Wärme-Capacität ist also eher eine Quelle der Kälte als der Wärme.

Nachdem nun keine der bisherigen Theorien die Feuer-

erscheinung genügend erklärt, so frägt es sich: welchen Begriff sollen wir uns von dem Verbrennungsprozesse machen? Ich glaube, dafs wir durch die electro-chemische Ansicht eine befriedigende Erklärung dieses Phänomens erhalten werden.

Die berühmten Chemiker, welche das electro-chemische System der Verwandtschaft aufstellten, BERZELIUS und DAVY, dehnten dasselbe auch auf die Verbrennung aus. Wir wollen nun die Grundsätze dieser Theorie kennen lernen.

Die Verbrennung ist Wärme und Lichtentwiklung, Feuererscheinung, bei der chemischen Verbindung. *)

Nicht blofs der Sauerstoff kann Verbrennung bewirken, sondern sie wird vorzugsweise bei der Verbindung jener Körper erfolgen, welche sehr grofse Verwandtschaft zu einander haben.

Die Verwandtschaft ist nichts anderes, als die Electricität. Wenn also jene Stoffe unter günstigen Umständen miteinander verbrennen, welche am meisten verwandt sind, so ist das Feuer bei der Verbrennung ein electrisches. Es erfolgt bei der chemischen Verbindung eine electrische Entladung, und diese bringt die Wärme und Lichtentwiklung hervor.

In Fällen, wo eine bedeutende Condensatien durch die Verbindung statt findet, kann diese ebenfalls zur Erhitzung beitragen; sie wird aber immer nur eine Nebenquelle der Wärmeausscheidung sein. Ich wiederhole es, die Wärme und das Licht, welche das Freiwerden der Electricität begleiten werden das Verbrennungsfeuer genügend erklären.

Eine der auffallendsten Erscheinungen bei der Verbrennung ist die Flamme. Ueber die Natur und die Eigenschaften derselben besitzen wir interessante Versuche von H. DAVY, deren Hauptresultate ich hier mittheilen will.

---

*) Ob es zweckmäfsig sei das blofse Erglühen mancher Stoffe, ohne dafs sie dabei eine chemische Verbindung eingehen, Verbrennung zu nennen, mag dahin gestellt bleiben.

1. Die Flamme ist ein glühendes Gas. So wie also feste Körper und Flüssigkeiten (schmelzende Metalle) glühend werden können, so können auch die Gase bis zum Glühen erhitzt werden, und wenn diefs geschieht, wird sich immer eine Flamme bilden.

2. Die Temperatur der Flamme ist höher, als die eines glühenden festen Körpers.

3. Das Licht der Flamme ist am lebhaftesten, wenn diese mit einer festen Substanz in unmittelbarer Berührung ist. Die Flamme des Wasserstoffgases leuchtet daher schwach, weil sich als Produkt der Verbrennung eine flüssige Substanz, Wasser, bildet. Phosphor brennt mit dem hellsten Lichte, weil das Resultat seiner Verbrennung die feste Phosphorsäure ist. Kohlenwasserstoffgas brennt mit hellleuchtender Flamme, weil sich während der Verbrennung Kohle in fein zertheiltem Zustande abscheidet.

4. Die Flamme kann nicht durch ein enges Drahtsieb gehen, sie erlischt. Diese Thatsache hat Davy zu der sehr wichtigen Entdekung einer Sicherheitslampe für Kohlen-Bergwerke geführt. Ich mufs die Beschreibung derselben übergehen, da diefs kein Gegenstand für medizinische Chemie ist. Fernere Anwendung jener Thatsache als Schutzmittel gegen manche Gas-Explosionen.

5. Wenn ein Gas zu sehr ausgedehnt, zu sehr verdünnt ist, läfst es sich nicht mehr entflammen. In diesem Falle geht nemlich die Verbindung langsamer vor sich; es entwikelt sich daher nicht Wärme genug, um den Verbrennungs-Prozefs zu unterhalten.

Priestley, Crells chemisches Journ. I. 199. -- Ferner: Versuche und Beobachtungen über verschiedene Luftarten; a. d. Englischen übers. Wien und Leipzig. 1778.

Scheele, Abhandlung von der Luft und dem Feuer; in dessen sämmtlichen Werken. I. Bd.

Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie; übers. v. Hermbstädt. 1803.

Berzelius, Versuch über die Theorie u. s. w. S. oben S. 24.

Davy, über die Flamme. Gilb. Annal. LVI. 113 u. 225.

W a s s e r s t o f f.

Wasserstoffgas. Brennbare Luft.
Hydrogenium. Gas hydrogenium.

Geschichte. — Cavendish zeigte zuerst, im Jahr 1781, dafs sich aus dem Wasser eine brennbare Gasart abscheiden lasse; der Wasserstoff. Dieselbe Entdekung machte etwas später Lavoisier auf einem andern Wege.

Natürliches Vorkommen. Das Wasserstoffgas kömmt nie rein in der Natur vor. Man trifft es gasförmig in Verbindung mit Kohlenstoff über Sümpfen und in den Kohlenbergwerken. Am häufigsten findet es sich mit Sauerstoff vereinigt im Wasser, und hieraus ergiebt sich schon seine ungemein grofse Verbreitung. Ferner kömmt es nicht selten als Bestandtheil des Ammoniaks in dessen Salzen vor, und in Verbindung mit Schwefel, als Schwefelwasserstoff in den Schwefelquellen. Endlich ist der Wasserstoff noch sehr verbreitet im organischen Reich, indem er einen Hauptbestandtheil aller eigenthümlichen organischen Stoffe bildet.

Bereitung. — Man kann das Wasserstoffgas mit Leichtigkeit und in grofser Menge aus dem Wasser abscheiden. Zu diesem Zwecke bedient man sich folgender Methode:

1. Metallisches Zink wird geschmolzen, und in dünne Scheiben oder in kaltes Wasser ausgegossen, um es leichter zerkleinern zu können. Die kleinen Stückchen des Metalls übergiefst man, in einer mit Gasröhre versehenen Retorte oder in einer Entbindungsflasche, mit 8 Gewichtstheilen Wasser und mischt endlich zu diesem 1 ½ Theile Schwefelsäure. Es entwikelt sich, ohne alle künstliche Erwärmung, Wasserstoffgas in reichlicher Quantität, welches über Wasser aufgefangen wird. Man mufs sich wohl hüten, gleich die ersten Portionen des Gases aufzusammeln. Diese sind noch mit Luft der Gefässe gemengt, und bringen daher bei ihrer Entzündung Explosion hervor. — In diesem Zustande besitzt das Wasserstoffgas einen widrigen Geruch, den man ihm

nach BERZELIUS durch Rütteln mit Aetzkali-Lösung benehmen kenn. Auch nach dieser Operation ist es zwar noch nicht vollkommen rein, aber doch brauchbar zu allen, ausgenommen analytischen Zwecken.

Theorie. — Das Wasser besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff. Kommen metallisches Zink und Schwefelsäure mit dieser Flüssigkeit in Berührung, so erfolgt Zersetzung derselben. Der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Zink zu Zinkoxyd; der Wasserstoff wird dadurch frei und entweicht gasförmig. Das gebildete Zinkoxyd verbindet sich endlich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd, welches in der Flüssigkeit gelöst zurükbleibt, und durch Abdampfen daraus, als ein festes Salz erhalten werden kann.

Statt aus Zink entwikelt man öfters das Wasserstoffgas aus Eisen und wässriger Schwefelsäure. Diese Methode liefert aber ein sehr unreines Gas, welches von einem ätherischen Oel, das sich aus der Kohle des gewöhnlichen Eisens und dem Wasserstoff bildet, einen sehr widrigen Geruch erhält. Neben diesem Oel enthält der aus Eisen bereitete Wasserstoff noch Kohlenwasserstoffgas, welches ebenfalls durch die Verbindung der Kohle des Eisens mit dem Wasserstoffgas entsteht.

2. Man leitet über glühendes metallisches Eisen Wasserdämpfe nach der Methode, welche ich unten bei der Zersetzung des Wassers näher beschreiben werde.

3. Um möglichst reines Wasserstoffgas zu erhalten, mischt man, nach FUCHS, zu reinem, frisch ausgekochtem Wasser etwas Salzsäure, bringt in die Flüssigkeit einen umgestürzten Platin-Tiegel oder silbernen Becher, und legt auf den noch unter dem Wasserspiegel befindlichen und aufwärts gekehrten Boden desselben eine Zinkplatte. Die einfache galvanische Kette, welche hierdurch entsteht, zersetzt das Wasser. Der Sauerstoff begiebt sich an den positiven Pol, zum Zink, und der Wasserstoff sammelt sich am negativen Pol, dem

Platin oder Silber, gröfstentheils im innern Raum des Tiegels oder Bechers. Das so erhaltene Gas ist höchstens mit etwas Stikgas aus der atmosphärischen Luft der Flüssigkeit verunreinigt.

Eigenschaften. — Der Wasserstoff ist ein permanent-elastisches, farbloses, und im reinen Zustande geruch- und geschmakloses Gas. Wenn es Geruch besitzt, so ist diefs immer ein Zeichen einer fremden Beimengung. Der Wasserstoff ist der leichteste unter allen Körpern; sein spezifisches Gewicht beträgt nur **0,0688** nach Berzelius und Dulong. Ein Liter wiegt nach denselben Chemikern, bei 0° und 28″ B., **0,0894** Gramm. Das Wasserstoffgas ist nicht fähig das Athmen zu unterhalten; es wirkt jedoch nur privativ schädlich auf die Respiration, d. h. nur insofern, als es den Zutritt des allein athembaren athmosphärischen Sauerstoffs zu den Lungen hindert; es äufsert keine nachtheilige Wirkung auf dieses Organ selbst. Das Wasserstoffgas unterhält die Verbrennung nicht. Ein glimmender Spahn in dasselbe getaucht, erlischt augenbliklich. Es ist aber sehr leicht brennbar. Bei Annäherung eines flammenden Körpers entzündet es sich sogleich und brennt mit weifser Flamme, die nur ganz schwach leuchtet, aber einen ungemein grofsen Hitzgrad besitzt. (Wenn das Gas unrein ist, brennt es gewöhnlich mit blauer oder grünlicher Flamme.) In Wasser ist dieses Gas fast vollkommen unlöslich.

Das Mischungsgewicht des Wasserstoffs beträgt: **0,6244.**

Anwendung. — Im isolirten Zustande hat das Wasserstoffgas keine medizinische Anwendung; eine sehr wichtige und ausgedehnte aber in einer grofsen Zahl seiner Verbindungen.

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich der Wasserstoff in zwei Verhältnissen. Die erste Verbindung ist das Wasser, und die zweite das oxydirte Wasser. Das Wasser besteht aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas. Es ist daher am natürlichsten anzunehmen, es enthalte auch zwei Mischungsgewichte Wasserstoff und

ein Mischungsgewicht Sauerstoff. Das oxydirte Wasser enthält gerade noch so viel Sauerstoff als das gemeine. Man kann es daher als zusammengesetzt betrachten aus zwei Mischungsgewichten Wasserstoff und zwei Mischungsgewichten Sauerstoff. Die Progression der Sauerstoff-Mengen bei diesen beiden Verbindungen ist folglich : 1. 2.

Wasser.

Geschichte. — Bekanntlich sahen die alten Naturforscher das Wasser für ein Element an. CAVENDISH bewies im Jahr 1781 die Irrigkeit dieser Meinung, indem er zeigte, dafs durch Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff Wasser gebildet werde. LAVOISIER bestättigte diese wichtige Entdekung und begründete sie noch mehr dadurch, dafs er durch Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile aufser Zweifel setzte, es enthalte wirklich jene beiden einfachen Stoffe.

Von dem natürlichen Vorkommen des Wassers werde ich weiter unten sprechen.

Bereitung. — Es scheint beim ersten Anblik paradox, dafs man eine so allgemein verbreitete Flüssigkeit erst bereiten müsse. Diefs ist aber wirklich so, denn das Wasser ist in dem Zustande, wie es in der Natur vorkömmt, immer unrein. Zu sehr vielen medizinischen und pharmaceutischen Zwecken mufs man aber nothwendig vollkommen reines Wasser haben. Die Operation, durch welche die Reinigung des Wassers vorgenommen wird, heifst die Destillation. (Man nennt Destillation, Destilliren, die Verdampfung eines Körpers und Wiederaufsammlung der verdichteten Dämpfe in flüssiger Gestalt.) Die fremden Stoffe, welche das Wasser beigemischt enthält, sind meistens nichtflüchtige Substanzen, Salze. Wenn man nun das Wasser der Destillation unterwirft, so verdampft es und trennt sich dadurch von diesen nicht flüchtigen Körpern, welche in dem Destillirge-

fäfse zurükbleiben. Die Wasserdämpfe werden in eine Flasche oder Vorlage geleitet, wo sie sich, durch Erkältung verdichtet, wieder als tropfbar-flüssiges, aber nun von jenen Salzen freies, Wasser sammeln. Die Destillation wird am besten in kupfernen, gut verzinnten Destillirblasen oder sogenannten Brennblasen vorgenommen, welche man auf das sorgfältigste vor der Operation gereinigt hat. Gläserne Gefässe sind darum nicht so zwekmäfsig, weil das Wasser bei seiner Condensation leicht etwas Alkali aus dem Glase auflöst, und folglich damit verunreinigt wird.

Durch dieses einfache Verfahren werden nun zwar die nichtflüchtigen Beimischungen von dem Wasser getrennt, allein es enthält in der Natur auch flüchtige Stoffe gelöst, welche mit ihm verdampfen, und sich bei der Condensation neuerdings auflösen. Diese Stoffe sind: atmosphärische Luft, kohlensaures Gas, manchmal etwas Salzsäure aus dem Chlor-Magnesium des Wassers, und bisweilen kohlensaures Ammoniak, dieses letztere durch Fäulnifs stikstoffhaltiger organischer Substanzen gebildet. Die Gegenwart der Luft und der Kohlensäure in dem gereinigten Wasser ist zwar in medizinischer Hinsicht ziemlich gleichgültig, nicht so aber die Anwesenheit des kohlensauren Ammoniaks. Das damit verunreinigte Wasser besitzt nemlich die Eigenschaft, die Metallsalze niederzuschlagen, indem sich neue kohlensaure Salze fällen. Um das kohlensaure Ammoniak und zugleich die Luft und Kohlensäure zu entfernen, kocht man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäss wenigstens ¼ Stunde lang. Alle jene Stoffe verflüchtigen sich und das Wasser bleibt rein zurük. Enthält das zu destillirende Wasser Chlor-Magnesium, so verhindert man die Verunreinigung mit Salzsäure am besten dadurch, dafs man etwas kohlensaures Kali (Potasche) vor der Destillation zusetzt. Das durch Destillation gereinigte Wasser führt die Benennung: einfaches destillirtes Wasser, oder geradezu destillirtes Wasser. (*Aqua destillata simplex. Aqua destillata.*)

Eigenschaften. — Das spezifische Gewicht des Wassers wird = 1 gesetzt, um damit die spezifischen Gewichte aller flüssigen und festen Körper zu vergleichen. Ein Liter wiegt bei 4,44° C. 1000 Gramme, und ein rheinischer Cubikfufs bei 20° C. 64,963 Pfund köllnisch. (SCHMIDT). Die übrigen Eigenschaften des Wassers sind theils schon bei der Wärmelehre angegeben worden, theils so bekannt, dafs es nicht nöthig ist, etwas weiteres darüber zu sagen. Wir gehen daher gleich zur Betrachtung seiner Zusammensetzung über.

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe. Der Beweis hierüber läfst sich auf synthetischem Wege, d. h. durch Erzeugung von Wasser aus seinen Elementen, und auf analytischem Wege, durch Zerlegung in seine Bestandtheile führen.

Wenn man durch besondere Vorrichtungen, deren Beschreibung ich, da sie mehr in die theorische oder analytische, als in die medizinische Chemie gehört, der Kürze wegen übergehen mufs, in eine Gloke oder einen Ballon allmählig zwei Volume troknes Wasserstoffgas und ein Volum troknes Sauerstoffgas bringt, und in dieses Gemeng unter den nöthigen Vorsichtsmasregeln den electrischen Funken leitet, so beschlägt sich das Gefäfs bald mit Wasser, das an seinen Wänden herabrieselt und sich auf dem Boden ansammelt. Es ist also hier direct aus Wasserstoff und Sauerstoff Wasser gebildet worden.

Um das Wasser zu zerlegen, erhitzt man Eisenspähne in einem Flintenlaufe bis zum Glühen und läfst darüber Wasserdämpfe streichen, welche sich aus dem Wasser in einem Retörtchen entwikeln, dessen Hals an die eine Oeffnung des Flintenlaufes befestiget ist. An die entgegengesetzte Oeffnung wird eine gekrümmte Glasröhre gekittet, die mit dem pneumatischen Wasser-Apparat in Verbindung steht. Es scheidet sich Wasserstoffgas in reichlicher Menge aus, das man in der pneumatischen Wanne aufsammelt, und das Eisen im Flintenlauf verwandelt sich in Eisenoxyd. Es ist hieraus

klar, welche Bestandtheile das Wasser enthalte. Die Dämpfe desselben wurden durch das glühende Eisen zersetzt; der Wasserstoff schied sich gasförmig, isolirt, ab, und die Bildung des aus Eisen und Sauerstoff bestehenden Eisenoxyds zeigte, dafs der andere Bestandtheil des Wassers der Sauerstoff sein müsse.

Die Methoden, das quantitative Verhältnifs dieser Bestandtheile durch genaue Versuche zu bestimmen mufs ich, als nicht unmittelbar hieher gehörig, übergehen, und mich auf das Resultat derselben beschränken.

Dem Volum nach enthält das Wasser: zwei Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff. — Dem Gewichte nach in 100 Theilen: 11,1 Wasserstoff und 88,9 Sauerstoff, nach Berzelius und Dulong.

Das Verhältnifs der Mischungsgewichte ist dasselbe, wie das der Volume. Das Wasser besteht also aus 2 Mischungsgewichten Wasserstoff und aus 1 Mischungsgewicht Sauerstoff. 1 Mischungsgewicht Wasserstoff wiegt: 0,6244, folglich wiegen 2 Mischungsgewichte 1,2488. Das Gewicht eines Mischungsgewichtes Sauerstoff ist = 10. Wird dieses zu den zwei Mischungsgewichten Wasserstoff, zu 1,2488 addirt, so erhält man das Mischungsgewicht des Wassers = 11,2488. Hieraus folgt, dafs 11,2488 Gewichtstheile Wasser: 1,2488 Wasserstoff und 10 Sauerstoff enthalten.

Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs kann erst bei erhöhter Temperatur erfolgen; in der Kälte mengen sich die beiden Gase nur, ohne sich miteinander zu Wasser zu vereinigen. Nähert man dem Gemeng einen flammenden Körper, so erfolgt die Verbindung im Moment unter sehr heftiger Explosion. Wegen dieser Eigenschaft zu explodiren, hat man das Gemeng von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff Knallgas genannt. Die Verbindung der beiden Gase geschieht auch sehr leicht durch Einleiten des electrischen Funkens, und zwar wieder unter Verpuffung.

Eine sehr interessante Art, die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu bewirken, hat Döbereiner be-

obachtet. Wenn man auf schwammiges Platin (dessen Bereitung beim Platin wird angegeben werden), einen Strom von Wasserstoffgas auf die Art leitet, dafs die atmosphärische Luft zugleich Zutritt findet, so wird das Platin, ohne vorherige Erhitzung glühend, und es erfolgt Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft, Wasser-Bildung. Die Ursache der Glühung des Platins ist die grofse Hitze, welche die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs begleitet. Wodurch aber das schwammige Platin die Eigenschaft erhalte, diese Verbindung zu bewerkstelligen, ist noch nicht genügend erklärt. (Das Nähere hierüber siehe in den Lehrbüchern der theoretischen Chemie und in den unten anzuführenden Schriften).

Anwendung. — Das Wasser findet zwar eine sehr häufige Anwendung in der Medizin, meistens aber bringt es seine Wirkung nicht durch sich selbst hervor, sondern durch seine Temperatur. In dieser Beziehung ist es ein ungemein kräftiges Arzneimittel, das man als Eis, als kaltes, warmes oder heifses Wasser und als Wasserdampf in einer Menge von Krankheiten innerlich, und besonders äufserlich zu Umschlägen und Bädern mit vortrefflichem Erfolge gebraucht. Auch als Lösungs- und Verdünnungsmittel hat das Wasser eine ausgedehnte medizinische und pharmaceutische Anwendung.

Wir wollen nun das Wasser in dem Zustande betrachten, wie es in der Natur vorkömmt. Man unterscheidet in dieser Hinsicht: gemeines Wasser, Mineralwasser und Meerwasser. Ich werde, um die chemische Geschichte dieser Gattungen von Wasser zu geben, von einer Menge Substanzen sprechen müssen, welche bisher noch nicht abgehandelt wurden. Diefs ist zwar logisch nicht zu entschuldigen, aber wie mir scheint praktisch sehr zwekmäfsig. Es ist gewifs am vortheilhaftesten alles, was von den Mineralwassern für medizinische Chemie Interesse hat, in einer zusammenhängenden Uebersicht zu besitzen; ja viele wichtige Allgemeinheiten würden gar nicht erwähnt werden können, wenn die

Geschichte der Mineralwasser bei den einzelnen Kapiteln, z. B. der Kohlensäure, dem Schwefelwasserstoff, dem Eisen, zersplittert vorgetragen würde. Ich werde umsomehr diese Uebersicht hier schon geben dürfen, weil gewiſs die meisten Leser, welche medizinische Chemie studiren, schon Kenntnisse in der theoretischen Chemie besitzen. Jene, welche das Studium der Chemie mit diesem Lehrbuche beginnen, mögen vor der Hand die folgenden drei Kapitel überschlagen, und das Studium derselben nach Beendigung der unorganischen Chemie vornehmen.

Gemeines Wasser.

Wir wollen folgende drei Arten von gemeinem Wasser betrachten: Regenwasser, Quell- und Fluſswasser, stehendes Wasser.

Regenwasser. — Wenn das Regenwasser im Freien und erst einige Zeit nach Anfang des Regens, nachdem der in der Luft schwebende Staub sich zu Boden gesetzt hat, gesammelt wird; so zeigt es nur wenige fremde Beimischungen. Die sorgfältigste Untersuchung derselben verdanken wir R. Brandes. Dieser Chemiker sammelte das Regenwasser während eines ganzen Jahres. Er fand darin überhaupt nur Spuren von fremden Stoffen, und diese in der geringsten Menge im Mai; ihre Quantität vermehrte sich allmählig bis zum Jänner, und wurde wieder geringer bis zum Mai. In jedem Monate sammelte Brandes 30 Unzen Regenwasser, die er zur Trockne eindampfte. In einem Jahre wurden also 30 Medizinalpfunde Wasser abgedampft, und der Rükstand dieser gesammten Menge betrug nur 2,75 Grane. Die Bestandtheile dieser 2,75 Grane waren: Chlor-Natrium (Kochsalz) am meisten, Chlorkalium, Chlor-Magnesium, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, kohlensaure Bittererde, schwefelsaure Bittererde, ein Ammoniaksalz, Eisenoxyd, Manganoxyd, und ein Paar nicht näher untersuchte organische Substanzen. Brandes berechnet aus diesem Re-

sultate, dafs der Regen während eines Jahres im Umkreis von einer Quadratmeile um seinen Wohnort 1,230,166 ⅔ preufsische Pfunde Salze und Chlormetalle mit herabgeführt habe.

Aufser diesen fixen Stoffen enthält das Regenwasser atmosphärische Luft und Kohlensäure gelöst. Das Nähere über diese beiden Bestandtheile werde ich beim Quellwasser angeben. Endlich fand BERGMANN, dafs das Regenwasser Spuren von Salpetersäure enthalte. Diese Beobachtung bestätigte LIEBIG, und zeigte, dafs diese Säure in jedem, während eines Gewitters gefallenen Regenwasser vorkomme, aber nicht isolirt, sondern als salpetersaurer Kalk und salpetersaures Ammoniak. Die Erzeugung von Salpetersäure während eines Gewitters ist nicht auffallend, da man weifs, dafs diese Säure durch Electrisiren der atmosphärischen Luft gebildet werden kann. — Das Schneewasser kömmt im Wesentlichen mit dem Regenwasser überein, wie sein Ursprung ohne weitere Erläuterung deutlich macht.

Quell- und Flufswasser. — Die Entstehung der Quellen wird am richtigsten aus dem Regenwasser erklärt, welches sich in dem Innern der Gebirge sammelt und von da wieder zu Tage ausbricht. Je nach den Bestandtheilen der verschiedenen Erdschichten wird daher das Quellwasser verschiedenartige Stoffe aufgelöst halten. Fliefst es in einem Gebirge, dessen Hauptbestandtheile Kieselerde und Thonerde sind, z. B. im Granit, Gneifs, Syenit u. s. w.; so findet man im Wasser nur sehr kleine Quantitäten fremder Substanzen, weil dieses Gebirge der Flüssigkeit sehr wenig auflösliche Stoffe darbiethet. Ein solches Quellwasser enthält gewöhnlich nur, von fixen unorganischen Substanzen, sehr kleine Quantitäten Chlornatrium (Kochsalz); dann sehr geringe Spuren der Stoffe, welche im Regenwasser und in den Mineralwassern vorkommen, aber, wie sich von selbst versteht, nie alle zu gleicher Zeit, sondern abwechselnd bald diesen, bald jenen Bestandtheil. Das Wasser jener Gebirge läfst sich daher (wegen dieser unbedeutenden Beimengung

fremder Körper) zu fast allen medizinischen und pharmaceutischen Zwecken ohne vorherige Destillation gebrauchen. Kömmt das Quellwasser aber aus dem Kalkgebirge, so hält es immer gröfsere oder geringere Mengen von doppelt kohlensaurem Kalk aufgelöst, und nicht selten auch schwefelsauren Kalk. Dieses Wasser führt im gemeinen Leben den Namen hartes Wasser und zeichnet sich durch folgende Charaktere aus. Beim Erhitzen bis zum Sieden (manchmal auch beim blofsen Hinstellen an die Luft) bildet es unter Entwiklung von kohlensaurem Gas, einen weifsen Bodensatz von kohlensaurem Kalk. Kleesaures Kali bringt darin einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor, und wenn es schwefelsauren Kalk enthält, wird es von salpetersaurem Baryt getrübt oder gefällt. Dieser letztere Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure. Die harten Wasser sind nicht tauglich zum Waschen mit Seife. Sie zersetzen dieselbe, schlagen talg und ölsauren Kalk nieder, während sich kohlensaures und schwefelsaures Natron bildet. Man verbessert sie dadurch, dafs man ihnen etwas Potasche, oder gemeine Asche zusetzt, wodurch der Kalk des Wassers als kohlensaurer Kalk abgeschieden wird. — Neben den Kalksalzen enthält das Wasser des Kalkgebirges immer noch etwas weniges Kochsalz, und dann die Substanzen, welche auch in dem reinen Quellwasser vorkommen können. Das Wasser der übrigen Gebirgsformationen richtet sich überhaupt in seinen Beimischungen immer nach den Bestandtheilen der Gebirgsart. Ich werde etwas näheres hierüber weiter unten bei den Mineralwassern anführen.

Aufser den fixen Substanzen findet man im Quellwasser noch Gase, nemlich atmosphärische Luft und Kohlensäure aufgelöst. Die atmosphärische Luft des Wassers hat nach den Versuchen von Gay-Lussac und Humboldt eine andere Zusammensetzung, als die gasförmige Luft. Sie enthält beträchtlich mehr Sauerstoff, nemlich in 100 Volumtheilen 31 bis 32,8 Sauerstoff und 69 bis 67,2 Stikstoff, statt 21

Sauerstoff und 79 Stikstoff. Dieser Unterschied in der Mischung rührt daher, dafs das Sauerstoffgas etwas löslicher in Wasser ist, als das Stikgas. Die Quantität der Kohlensäure in den Quellwassern ist bei reinem Wasser des Kiesel und Thonerde haltigen Gebirges sehr unbedeutend, doch hinreichend, um eine ganz schwache Röthung der Lakmustinktur zu bewirken. In den Kalk haltigen Wassern aber ist sie nicht unbeträchtlich, zumal wenn man das zweite Mischungsgewicht Kohlensäure des doppelt kohlensauren Kalks als freie Säure anrechnet. Colin fand bei der Analyse von 13 Sorten hartem Wasser aus Paris das Maximum des Kohlensäuregehaltes in 15 Litern 36,32 Centiliter.

Endlich enthält das Quellwasser nicht selten organische Substanzen aufgelöst. Ihr Ursprung ist meistens zufällig.

Das Flufs- uud Bachwasser besitzt im Wesentlichen die Zusammensetzung des Quellwassers, da es aus diesem gebildet ist. Durch das schnelle Strömen der Bäche und Flüsse geschieht es jedoch häufig, dafs die Kohlensäure des Wassers entweicht und einfach kohlensaurer Kalk sich, als unlöslich, zu Boden setzt. Hieraus erklärt es sich, warum dieses Wasser oft keinen kohlensauren Kalk enthält, obwohl sich Kalk haltige Quellen darein ergiefsen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs das Bach- und Flufswasser durch ein schlammiges Bett mechanisch beigemengte Verunreinigungen enthalten kann, so wie ihm verschiedene Umstände z. B. Nähe von bevölkerten Ortschaften, von Fabriken u. s. w. mannigfaltige Beimischungen zuführen können.

Das stehende Wassers unterscheidet sich vom Quellwasser besonders dadurch, dafs es meistens gefaulte organische Stoffe enthält. Die Fäulnifs ist auch die Ursache, dafs man in solchem Wasser keinen oder nur wenig Sauerstoff findet. Er wird nemlich durch die organischen Substanzen absorbirt. Die Menge des Stikgases ist aber dieselbe, wie im gewöhnlichen Wasser.

Mineralwasser.

Man nennt Mineralwasser jedes Wasser, welches sich von dem gemeinen durch einen gröſsern Gehalt an gasförmigen oder fixen Bestandtheilen, und darum durch Geruch oder Geschmak unterscheidet. Diese Definition ist wohl nicht sehr scharf, und damit mag es entschuldigt werden, daſs man manche Wasser Mineralwasser nennt, welche sonst zu dem gemeinen Wasser gerechnet werden müſsten.

Die Temperatur der Mineralwasser ist häufig die gewöhnliche, oft aber übersteigt sie dieselbe bedeutend und erreicht sogar die Siedhitze. Diese warmen Quellen werden Thermen genannt, und in laue und heiſse abgetheilt.

Die Mineralwasser lassen sich je nach ihren vorherrschenden oder medizinisch-wichtigsten Bestandtheilen in vier Klassen trennen:

1. Schwefelwasser. — Mineralwasser, deren Hauptbestandtheil freies Schwefel-Wasserstoffgas ist.

2. Säuerlinge oder Sauerwasser. — Mineralwasser, welche als Hauptbestandtheil freie Kohlensäure enthalten.

3. Eisenwasser oder Stahlwasser. — Mineralwasser, deren Hauptbestandtheil kohlensaures Eisenoxydul ist.

4. Salzwassser. — Mineralwasser, deren wichtigste Bestandtheile Salze sind.

Wir wollen die Hauptcharaktere jeder einzelnen Klasse näher betrachten.

Die Schwefelwasser zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: Sie besitzen den eigenthümlichen, charakterischen Geruch des Schwefel-Wasserstoffgases (nach faulen Eiern); an der Luft bilden sie einen weiſsen Bodensatz von Schwefel, indem der Sauerstoff der Atmosphäre sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser vereinigt, wodurch der Schwefel frei wird. Hält man über

ein Schwefelwasser ein in essigsaures Blei getauchtes Papier, so zeigt sich auf demselben ein brauner, zum Theil metallisch glänzender Ueberzug von Schwefelblei. Essigsaures Blei und salpetersaures Silber bewirken eine braune Trübung, ebenfalls von Schwefelblei. Bisweilen hindert die Gegenwart von Chlorverbindungen und von kohlensauren und schwefelsauren Salzen diese Reaction, indem sich statt Schwefelblei oder Schwefelsilber, vorzugsweise Chlorsilber, Chlorblei oder kohlensaures und schwefelsaures Blei und Silberoxyd niederschlagen. In diesem Falle begnügt man sich mit der Reaction durch den Geruch und das in essigsaures Blei getauchte Papier, oder man erhitzt das Mineralwasser in einer Retorte mit Gasentwiklungsröhre, und leitet das Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von saurem essigsaurem Blei, worin sich Schwefelblei fällt. Oder man gebraucht zur direkten Reaction statt eines Blei oder Silbersalzes, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd.

Aufser dem Schwefelwasserstoff können die Schwefelwasser noch alle Bestandtheile der übrigen Klassen der Mineralwasser enthalten. Wenn diefs auch ein seltener Fall ist, so findet man doch häufig neben Schwefel-Wasserstoffgas freie Kohlensäure, und immer einige Salze.

Die bekanntesten Schwefelquellen in Deutschland und der Schweiz sind folgende: Aachen, Baden bei Wien und Baden in der Schweiz, Nenndorf, Warmbrunn, Schinznach, Landek. (Im Grofsserzogthum Baden zu Langenbrüken und Mingolsheim.)

Die Säuerlinge oder Sauerwasser besitzen folgende charakteristische Merkmale: Sie haben einen säuerlichen, prikelnden Geschmak; beim Rütteln oder Ausgiefsen bringen sie ein Perlen, ein Aufschäumen durch die Entwiklung von kohlensaurem Gas hervor. Lakmustinktur bewirkt darin eine starke Röthung. Kalkwasser bildet einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der in Ueberschufs des Sauerwassers wieder löslich ist. Auch diese Mineralwasser ent-

halten, wie die Schwefelwasser, noch Bestandtheile der übrigen Classen und jedesmal mehrere Salze.

Die berühmtesten deutschen Säuerlinge sind die von: Selters, Fachingen, Geilnau, Schwalbach, Ems, Spaa, Pyrmont, Eger, Bilin, Schwalheim, Kifsingen, Driburg, Wildungen, Imnau. (Im Grofsherzogthum Baden: Rippoldsau, Griesbach, Petersthal, Antogast.)

Eisenwasser, Stahlwasser. — Der Hauptbestandtheil ist saures kohlensaures Eisenoxydul. (Aeufserst selten schwefelsaures Eisenoxydul.) — Diese Wasser haben einen herben, zusammenziehenden Geschmak. An der Luft bilden sie einen braunrothen Bodensatz, Eisenoxyd mit Kiselerde. Die Abscheidung des Eisenoxyds erfolgt dadurch, dafs das Oxydul Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und zu Oxyd wird. Dieses ist nicht mehr fähig sich mit Kohlensäure zu verbinden; es fällt sich daher. — Cyan-Eisen-Kalium (blausaures Eisen-Kali) bringt in den Stahlwassern direct keine Reaction hervor, weil sie das Eisen als Oxydul und in zu geringer Menge enthalten. Mischt man aber die Flüssigkeit mit Essigsäure, und läfst sie einige Zeit an der Luft stehen, so wird sie von jenem Reagens blau gefärbt. In diesem Falle bildet sich nemlich durch Aufnahme von Sauerstoff essigsaures Eisenoxyd, auf welches dann das Cyan-Eisen-Kalium die empfindliche Reaction zeigt. Durch anderthalb Cyan-Eisen-Kalium (blausaures Eisenoxyd-Kali) wird die Gegenwart des Eisens unmittelbar durch eine blaue Färbung angezeigt. — Schwefelcyan-Kalium (schwefel-blausaures Kali) reagirt direct nicht auf die Eisenwasser. Setzt man sie aber mit Essigsäure gemischt der Luft aus, so bewirkt das Reagens die bekannte rothe Färbung von Schwefelcyan-Eisen. — Gallusaufgufs mit einem Stahlwasser gemischt, und einige Zeit an die Luft gestellt, färbt es bei gehörigem Eisengehalt schmutzig violett, gallussaures Eisenoxyd mit Gerbestoff-Eisenoxyd. (Die Korkstöpsel der Flaschen, in welchen Eisenwasser versendet werden, färben sich blau, wegen dem Gerbestoff Gehalt des Korkes.) — Es ist jetzt fast unnöthig

zu bemerken, dafs die Stahlwasser immer auch einige Bestandtheile der andern Klassen von Mineralwassern enthalten. Besonders häufig findet fich in denselben, abgesehen von den gewöhnlichen Salzen, freie Kohlensäure; sie sind zugleich Säuerlinge. Doch giebt es auch viele Eisenwasser, in denen gerade nur so viel Kohlensäure enthalten ist, um doppelt kohlensaures Eisenoxydul zu bilden.

Unter den zahlreich verbreiteten Eisenwassern nenne ich nur die von Pyrmont, Spaa, Hofgeismar, Brückenau. (Im Badischen: Weinheim, Lichtenthal bei Baden, Hiddersbach bei Gengenbach, Glotterbad bei Freiburg, Hammereisenbach bei Neustadt. Die Säuerlinge von Rippoldsau und jene des Renchthals sind ebenfalls zugleich Stahlwasser.)

Salzwasser. — Je nachdem das eine oder das andere Salz vorherrscht, kann man die Mineralwasser dieser Klasse unter folgende Abtheilungen bringen:

a) Kochsalz haltige Wasser. — Ihr Hauptbestandtheil ist Chlor Natrium. (Obwohl das Chlor-Natrium kein Salz ist, mögen doch, dem Sprachgebrauch des gemeinen Lebens und der schon allgemein adoptirten Eintheilung zu Liebe, diese Mineralwasser hier stehen bleiben.) Sie besitzen den bekannten Geschmak des Kochsalzes und bilden mit salpetersaurem Silber einen reichlichen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, aber leicht löslich in Ammoniak. — Hieher gehören alle Salzsoolen.

b) Bitterwasser. — Der vorherrschende Bestandtheil derselben ist schwefelsaure Bittererde (Bittersalz) oder schwefelsaures Natron (Glaubersalz). Diese Wasser besitzen den eigenthümlichen, widerlich bittern Geschmak der zwei genannten Salze. Sie bewirken mit salpetersaurem Baryt einen voluminösen, in Salzsäure unauflöslichen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die Gegenwart der Bittererde zeigt sich dadurch, dafs sie nach Ausfällung des Kalks mit kleesaurem Ammoniak und Filtrirung, durch Aetzammoniak einen weifsen flokigen Niederschlag bilden, der sich in Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak wieder löst.

Enthält das Wasser schwefelsaures Natron, so zeigt es die Bittererde Reaction nicht oder nur schwach, wird aber sehr reichlich von salpetersaurem Baryt gefällt.

Bittersalz haltige Wasser: Saidschütz, Sedlitz. (Ebsam in England. — Spaa enthält viel kohlensaure Bittererde.) — Glaubersalz haltige: Karlsbad, Töplitz, Eger, Driburg. (Im Badischen: Rippoldsau, Baden-Baden.)

c) Alkalische Wasser. — Sie enthalten als Hauptbestandtheil unter den Salzen doppelt kohlensaures Natron. Wenn man solche Wasser einige Zeit kochen läfst, so entweicht die überschüssige Kohlensäure und die rükständige (filtrirte) Flüssigkeit zeigt dann alkalische Reaction, bläut mit verdünnter Essigsäure geröthete Lakmus-Tinktur. Die alkalischen Wasser finden sich vorzugsweise im vulkanischen Gebirge.

Hieher gehören folgende deutsche Mineralwasser: Selters, Fachingen, Geilnau, Schwalbach, Embs, Bilin, Burdscheid. (In Baden: Oberschaffhausen am Kaiserstuhl im Breisgau.)

Aus der Aufzählung der bekanntern deutschen Mineralquellen ergiebt es sich schon, dafs nicht selten ein Wasser zu verschiedenen Klassen gerechnet werden müsse. Diefs beweifst nur die Mannigfaltigkeit der Mischung mancher Mineralwasser, nicht aber die Unzweckmäfsigkeit der obigen Eintheilung. Mag man eine Klassifikation adoptiren, welche es nun sei, es wird nie gelingen, jedes Wasser nur in einer Klasse unterzubringen, aufser wenn man Bestandtheile ganz unberüksichtigt läfst, welche grofsen Antheil an der Wirkung des Mineralwassers haben. Die Trennung der Klassen aber in viele Abtheilungen und Unterabtheilungen verwirrt, wie mir scheint, mehr als sie nützt.

Nachdem wir nun die Hauptbestandtheile der Mineralwasser kennen gelernt haben, wollen wir auch ihre Nebenbestandtheile kurz betrachten. Die folgenden Substanzen dürfen nur als Nebenbestandtheile angesehen werden, theils weil sie in geringer Quantität in dem Wasser vorkommen, theils weil man ihnen keine Arzneikräfte zuschreiben kann.

Häufiger vorkommende Nebenbestandtheile. — Kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk. Chlor-Calcium (salzsaurer Kalk). Kohlensaure Bittererde. Chlor-Magnesium (salzsaure Bittererde). Kieselerde. Thonerde.

Seltenere Nebenbestandtheile. — Kali und Ammoniaksalze. Salpetersaure Salze. Borsaures Natron. Jod-Natrium. Brom-Magnesium. Fluor-Calcium. Phosphorsaurer Kalk. Phosphorsaure Thonerde. Kohlensaurer Strontian. Kohlensaures Lithon. Kohlensaures Manganoxydul. Schwefelsaures Manganoxydul. Schwefelsaures Zinkoxyd. Kali, Natron und Ammoniak-Alaun. Chlor-Alumium. Essigsaures Kali. — Schweflige Säure, Schwefelsäure und Salzsäure (bei Vulkanen), Borsäure. Endlich enthält jedes Mineralwasser atmosphärische Luft gewöhnlich in analoger Zusammensetzung wie das gemeine Wasser; dann öfters nicht näher untersuchte organische Substanzen.

Nicht zufrieden mit diesen mannigfaltigen Bestandtheilen welche die Wirkung der Mineralwasser, in denen sie vorkommen, genügend erklären, glaubten manche, auch noch andere feinere Stoffe, wie sie sich ausdrüken, in den Heilquellen annehmen zu dürfen. Es mag entschuldigt werden, wenn Badeigenthümer oder Brunnenärzte, vielleicht gegen ihre eigene Ueberzeugung, diese Meinung geltend zu machen suchen, denn sie ist für den Kranken durchaus unschädlich, ja vielleicht noch nützlich, wenn sie das Vertrauen eines Gläubigen zu dem Arzneimittel erhöht. Allein vom wissenschaftlichen Standpunkte betrachtet, erscheint sie so unhaltbar, dafs es nur einem Laien verziehen werden kann, ein Anhänger derselben zu sein.

Wenn man sich vorstellt, es seien in den Mineralquellen sogenannte feinere Agentien thätig, so läfst sich dabei nichts denken, als: es waltet hier eine ganz besondere Kraft, oder die Imponderabilien, Wärmestoff, Licht, Electricität, Magnetismus, äufsern eine eigenthümliche Wirkungsweise.

Die sogenannten Urkräfte oder geistigen Prinzipien, welche in den Mineralwassern wirksam sein sollten, wurden in Er-

manglung bestimmter Begriffe mit verschiedenen, pomphaften Namen belegt; z. B. tellurisch-galvanischer Antagonismus, kosmischer Plasticismus, electro-tellurische Zeugungskraft, u. s. w. Wenn diese hoch, aber auch hohl klingenden Worte von einem Pseudo-Physiker in einer Badgesellschaft mit der gehörigen Emphase deklamirt werden, so mögen sie wohl ihren Eindruk auf die staunenden Zuhörer nicht verfehlen; der nüchternen wissenschaftlichen Kritik überliefert, werden sie aber sogleich aus den Reihen der scientifischen Ansichten verbannt. Eine Kraft, welche sich, als eigenthümlich geltend machen will, mufs sich nemlich durch eigene Erscheinungen charakterisiren. Weder die Bildung, noch die chemischen Eigenschaften, noch die Wirkung eines Mineralwassers zeigen aber die Existenz einer ihm eigenthümlichen Kraft an. Die Bildung der Heilquellen läfst sich einfach aus schon bekannten Naturgesetzen erklären, und ihre Eigenschaften und Wirkungen sind die der Bestandtheile.

Aber, rufen die Geisterseher aus, wie ist es möglich, dafs Gesundbrunnen, welche keine Bestandtheile enthalten, ausgezeichnete Arzneikräfte besitzen? Wie können die berühmten Quellen von Pfäfers, Schlangenbad, Gastein u. a., welche fast reines Brunnenwasser sind, so vortreffliche Wirkungen äufsern? Ist hier nicht eine ganz eigenthümliche Kraftäufserung vorhanden, und ist man daher nicht nothgedrungen, auf eine höhere, geistige Potenz zu schliefsen?

Keineswegs. Auch diese, beim ersten Anblik sehr auffallende Erscheinung erklären Thatsachen auf eine ebenso einfache, als befriedigende Weise. Der wiederholte Gebrauch eines Bades von gemeinem Wasser ist nemlich, wie die tägliche Erfahrung zeigt, ein treffliches Arzneimittel in einer Menge von Krankheiten, und seine Wirkung wird manchmal noch bedeutend vermehrt, wenn es, wie diefs in den Badeanstalten der Fall ist, in verschiedenen Formen, als Tropfbad, Spritzbad, Dampfbad gebraucht werden kann. Rechnet man zu diesen Arzneikräften eines gewöhnlichen Bades noch den Einflufs, den eine angenehme Reise, die Zer-

streuung, die Entfernung von Geschäften, Umgang mit einer heitern Gesellschaft, wie man sie häufig in Bädern findet, der Aufenthalt in einer lieblichen, oder wild romantischen Gegend, täglich wiederholte Spaziergänge, eine geregelte Diät, u. s. w. auf Geist und Körper ausüben müssen, so bedarf es wahrlich keiner mystischen oder naturphilosophischen Erklärungsweise, um die Heilkraft jener Bäder zu begreifen. Wenn man einer zwekmäſsigen Diät und Lebensordnung diesen groſsen Einfluſs auf den Organismus versagen wollte, so wären auch die Aerzte der homäopatischen Schule, welche mit millionstels und billionstels Granen kuriren, berechtigt, in ihren Arzneien ein höheres geistiges Wesen anzunehmen, während doch das homäopatische Verfahren weiter nichts beweist, als daſs man auch Krankheiten ohne Arzneimittel heilen könne. Die Idee von einem eigenen geistigen Prinzip in den Mineralquellen wollen wir daher in frühere mystische Jahrhunderte verweisen, und mit ihr fällt auch die Träumerei der Naturphilosophen, als seien diese Wasser organisirte, belebte Wesen. Es ist gewiſs der Kulminationspunkt des Absurden ein bloſses Salzgemeng mit lebenden Individuen, mit Thieren und Pflanzen auf eine Stufe zu stellen, und diese Behauptung bedarf daher keiner Widerlegung.

Ein anderes weites Feld für Hypothesen ist die Annahme, daſs die Imponderabilien in den Mineralwassern vorzüglich, und manche auf eine eigenthümliche Weise thätig seien. Es ist nichts leichter, als die Unstatthaftigkeit dieser Meinung darzuthun. Die Physik nemlich lehrt uns einfache Mittel kennen, die Gegenwart der Imponderabilien nachzuweisen und zu bestimmen, ob sie nach den bekannten Gesetzen thätig sind oder nicht. Die Anwendung dieser Mittel entscheidet daher jene Frage auf eine so sichere Weise, daſs nur das Vorurtheil oder eine falsche Richtung naturwissenschaftlicher Forschungen Zweifel dagegen erheben kann.

Unter den unwägbaren Stoffen sollte vorzüglich die Electricität, oder was eines ist, der Galvanismus eine groſse Rolle in den Mineralwassern spielen. Bei der Vorstellung eines electrischen Prozesses in den Heilquellen läſst sich nur an

die Gegenwart freier Electricität denken, denn die gebundene Electricität kann, als ruhend, keine Wirkungen äufsern, und im gebundenen Zustande findet sie sich ebenso gut in den künstlichen, als in den natürlichen Mineralwassern. Wir besitzen nun äufserst empfindliche Instrumente um die Gegenwart der kleinsten Spuren freier Electricität darzuthun, aber keines hat noch, wie besonders Versuche von Bischoff zeigen, die Existenz derselben in einer Mineralquelle bewiesen. Von theoretischem Standpunkte aus hat ferner Karsten den sehr gegründeten Einwurf gemacht, dafs wenn die Mineralwasser freie Electricität enthielten, keine Salze in denselben vorkommen könnten, sondern nur, entweder Säuren oder Basen, indem wie bekannt die freie Electricität alle Salze zersetzt, so zwar, dafs durch die positive die Säuren und durch die negative die Salzbasen angezogen werden. Es mufs also diese Ansicht von der Gegenwart freier Electricität in den Heilquellen, als der Erfahrung und der Theorie widerstreitend verlassen werden.

Der Hauptgrund, welcher gegen die eben angeführte Hypothese spricht, widerlegt auch die Annahme einer magnetischen Wirkung der Mineralwasser. Kein genauer Versuch hat diese beweisen können. — Uebrigens ist, so viel ich weifs, die Gegenwart des magnetischen Fluidums in den Mineralquellen noch nie ernsthaft behauptet worden, weil diese Ansicht auch gar zu wenig Wahrscheinlichkeit darbietet.

Viele Mineralquellen enthalten beträchtliche Quantitäten von Wärmestoff. Gierig bemeisterten sich die Mystiker dieser Thatsache, um sie zu der Behauptung zu mifsbrauchen, diese Wärme sei eine ganz andere, als die gewöhnliche, und diefs zeige sich vorzüglich dadurch, dafs die Thermen weit langsamer erkalten, als gemeines Wasser von demselben Salzgehalt. Erwärmte künstliche Mineralwasser können daher nie die Wirkungen der natürlichen heifsen Quellen hervorbringen. Eine Widerlegung der Meinung, dafs in den heifsen Quellen eine andere Wärme vorhanden sei, als die, welche wir

künstlich erzeugen, ist wohl höchst überflüssig. Aber nothwendig scheint es mir, einige Worte über den ziemlich häufig verbreiteten Glauben von dem langsamern Erkalten der Mineralwasser zu sprechen. Dieser Glaube rührt ohne Zweifel daher, dafs das Wasser der Thermen, in den ehemals und zum Theil noch jetzt gebräulichen grofsen steinernen und hölzernen Behältern der Badstuben sich nur langsam abkühlt, aus dem einfachen Grunde, weil Steine und Holz schlechte Wärmeleiter sind. Genaue Prüfungen zeigten aber, wie sich nach den physischen Gesetzen zum Voraus erwarten liefs, dafs das Wasser der heifsen Mineralquellen und künstlich erwärmtes Wasser unter gleichen Umständen gleich schnell erkalten. Versuche von Reuss, Neumann und Steinmann mit dem Karlsbader Sprudel, von Ficinus und Schweigger mit den Wassern von Töpliz, von Salzer mit der Therme von Baden-Baden, von Longchamp mit dem Wasser von Bourbonne und von L. Gmelin mit den Quellen von Wiesbaden lassen nicht den mindesten Zweifel über diesen Gegenstand.

Der vierte der unwägbaren Stoffe, das Licht, kann wohl niemand als in den Mineralwassern wirkend betrachten; wir haben daher das Verhalten der Imponderabilien zu denselben durchgegangen.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der Bildung der Mineralwasser in der Natur. Wäre es uns vergönnt in die tiefen Werkstätten hinunter zu steigen, in welchen die Natur die Heilquellen bildet, so würde eine aufmerksame Beobachtung leicht den genügendsten Aufschlufs über diesen Prozefs geben können. Allein die Laboratorien, worin jene sonderbaren Mischungen zubereitet werden, liegen so weit aufser dem Kreise unserer direkten Forschungen, dafs uns nur die Analogie jenen interessanten Gegenstand aufklären kann. Eine Antwort über die Frage: wie bilden sich die Mineralwasser in der Natur? mufs daher immer hypothetisch bleiben, aber sie wird doch befriedigend sein, wenn sie sich auf schon bekannte Thatsachen stützt, und die grofse Wahr-

scheinlichkeit ähnlicher Erscheinungen im Innern der Erde nachweist.

Die Naturforscher, welche überall einen sogenannten höhern Standpunkt suchen, stellten sich vor, es existiren in der Nähe der Heilquellen galvanische Riesenbatterien aus den verschiedenen Gebirgsmassen gebildet; diese bewirken Zersetzung der mannigfaltigen Mineralien, und erzeugen so die Bestandtheile der Mineralwasser. Allein abgesehen davon, dafs durchaus keine analoge Thatsache die Existenz solcher ungeheurer Batterien auch nur im mindesten wahrscheinlich macht, stellen sich dieser Hypothese schon die bekannten Gesetze der Konstruction einer galvanischen Säule entgegen, so dafs sie als durchaus verfehlt angesehen werden mufs. Die Natur erreicht fast immer ihre Zwecke mit höchst einfachen Mitteln. Suchen wir daher eine Erklärung, welche ihrem einfachen Verfahren entspricht, und erniedrigen wir sie nicht, indem wir sie auf einen höhern Standpunkt erheben wollen; denn es kann wohl, darf ich mich so ausdrüken, als eine Demüthigung der Natur angesehen werden, einen bedeutenden Kraftaufwand da vorauszusetzen, wo sie auf eine leichte Art zum Ziele kömmt.

Die Bestandtheile der Mineralquellen finden sich in den Gebirgsarten, durch welche das Wasser strömt, oder in den Flüssigkeiten der Erdschichten. Viele dieser Bestandtheile aber kommen dort nicht in dem Zustande vor, wie sie in dem Mineralwasser enthalten sind, sondern in ganz andern Verbindungen. Die Hauptsache ist also zu zeigen, wie diese neuen Zusammensetzungen entstehen. Ich mufs mich darauf beschränken, über die Bildung der Hauptbestandtheile der Gesundbrunnen zu sprechen, weil das Eingehen in alle Einzelnheiten die Grenzen weit überschreiten würde, welche der Plan dieses Lehrbuches festzusetzen erlaubte.

Betrachten wir zuerst die Entstehung der Salze eines Mineralwassers. Ueber diesen Gegenstand haben wir sehr interessante direkte Versuche von Struve. Wenn diese auch nicht über die Bildung aller verschiedenerartigen Salze

genauen Aufschlufs geben, indem sie nur über die sogenannten Bitterwasser angestellt wurden, so bezeichnen sie doch den Weg, welchen die Natur bei diesem Prozesse einschlägt. Nachdem Struve in dem Klingstein, dem Basalt und dem Mergel, in denen die böhmischen Bitterwasser vorkommen, die einzelnen Bestandtheile derselben nachgewiesen hatte, suchte er aus diesen Gebirgsarten die Mineralwasser künstlich nachzubilden, und diefs gelang ihm auf eine befriedigende Weise dadurch, dafs er, mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, in verschlossenen Cylindern von Zinn mit dem Steinpulver in Berührung liefs. Das künstlich bereitete Bitterwasser zeigte alle Bestandtheile des natürlichen nur in geringeren Mengen, was von der kurzen Dauer der Berührung der Mineralien mit dem kohlensauren Wasser herkam, denn bei längerem Aufeinanderwirken wurde ihre Quantität beträchtlich vermehrt. Als das ausgelaugte Steinpulver untersucht wurde, zeigten sich in demselben andere Bestandtheile, als vor der Operation, und diese, verglichen mit jenen des Mineralwassers, erklärten die Bildung seiner Salze von selbst. Die Hauptstoffe zur Erzeugung dieser Salze des Bitterwassers sind: schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk (im Mergel), dann kieselsaures Natron, kieselsaure Bittererde und kieselsaure Thonerde (im verwitterten Klingstein und Basalt.) Wird dieses Gemenge von Wasser durchdrungen, so bilden sich durch doppelte Verwandtschaft einerseits schwefelsaures Natron und schwefelsaure Bittererde, andererseits kieselsaurer Kalk. Der kohlensaure Kalk des Mergels wird von der kieselsauren Thonerde des Klingsteins und Basalts zersetzt. Es entsteht kieselsaurer Kalk, und da die Thonerde sich nicht mit Kohlensäure verbinden kann, wird diese frei und löst theils Kieselerde auf, theils bildet sie doppelt kohlensaure Salze. Eine Portion kohlensaurer Kalk und kieselsaure Bittererde zerlegen sich so, dafs kieselsaurer Kalk und kohlensaure Bittererde gebildet werden. Auf analoge Weise erzeugen kohlensaurer Kalk und kieselsaures Natron, kieselsauren Kalk und kohlensaures Natron. Das Chlor-Magnesium

des Bitterwassers entsteht durch die Wirkung des Chlor-Natriums (Kochsalzes) im Basalt und Klingstein, auf die bei dem vorigen Prozefs neu gebildete schwefelsaure Bittererde, wodurch schwefelsaures Natron und Chlor-Magnesium hervorgebracht werden.

Auf ähnliche Weise läfst sich auch die Bildung der Salze anderer Mineralwasser erklären. Die Gegenwart des so allgemein verbreiteten kohlensauren Kalks, des kohlensauren Eisenoxyduls und der kohlensauren Bittererde rührt wohl daher, dafs diese Salze durch Kohlensäure haltiges Wasser ganz einfach gelöst wurden. Der schwefelsaure Kalk und das Kochsalz kommen durch blofse Auflösung, durch Auslaugen der Gebirgsart in das Mineralwasser. Um nicht durch zu viele Details zu ermüden, breche ich diese Erörterung ab, zumal da die angeführten Beispiele schon zeigen, dafs man jetzt die Entstehung der meisten Salze in den Mineral-Quellen auf eine mehr als wahrscheinliche Art erklären könne.

Ueber die Bildungsweise der gasförmigen Bestandtheile der Mineralwasser besitzen wir weniger gegründete Vermuthungen, als über dir Erzeugung der Salze, weil hier der Versuch die Theorie nicht so unmittelbar unterstützen kann. Indessen sind die Hypothesen über diesen Gegenstand doch immer mit schon bekannten chemischen und geognostischen Thatsachen in Uebereinstimmung; sie gewähren daher allerdings die, bei einem im Innern der Erde verborgenen Prozefs, allein mögliche Wahrscheinlichkeit.

Die Entstehung des kohlensauren Gases läfst mehrere Erklärungen zu, wovon ich folgende erwähne: Es hat sich durch Glühen von kohlensaurem Kalk in vulkanischen Herden entwikelt; es ist durch, vermittelst vulkanischer Thätigkeit frei gewordene Schwefelsäure oder Salzsäure aus kohlensauren Salzen ausgeschieden worden; Schwefel hat im vulkanischen Gebirge kohlensaure Salze zersetzt, Kohlensäure entwikelt und Schwefelmetalle gebildet; kohlensaure

Verbindungen sind durch Zusammenschmelzen mit Kieselerde zerlegt worden; oder endlich saure kieselsaure Salze, die so häufig in der Natur vorkommen, haben aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure ausgetrieben und kieselsauren Kalk gebildet. Dafs diefs wirklich unter günstigen Bedingungen geschehen könne, setzen Versuche von Struve aufser Zweifel.

Welche dieser Meinungen ist nun die wahrscheinlichste? Bei vulkanischen Gebirgsformationen können alle obigen Prozesse die Kohlensäure Entwiklung bewirkt haben. Es ist gewifs keine zu gewagte Behauptung, bei längst erloschenen Vulkanen anzunehmen, dafs in den Tiefen der Erde ihre Hitze noch fortdaure, da wir wissen, dafs Vulkane, welche wie auf der Insel Ischia, über 500 Jahre keine Ausbrüche gezeigt haben, dennoch selbst die Erdoberfläche merklich erhitzen, und siedend heifse Quellen zu Tage senden. Beim nicht vulkanischen Kalkgebirge aber dürfte die aus den Struveschen Versuchen abgeleitete Theorie, dafs saure kieselsaure Salze die Abscheidung der Kohlensäure bewirkt haben, wohl die wahrscheinlichere sein, und daher sich auf diese Weise der Kohlensäure Gehalt des gemeinen Wassers meistens erzeugen. Die Entstehung der Säuerlinge im Urgebirge endlich, läfst beide Erklärungsarten mit gleicher Wahrscheinlicheit zu.

Die Bildung des Schwefelwasserstoff-Gases in den sogenannten Schwefelquellen erklärt die Chemie und Geognosie durch ähnliche, auf analoge Thatsachen gestützte Theorien. Am wahrscheinlichsten nemlich entseht dieses Gas durch Einwirkung von kohlensaurem Wasser auf Schwefelcalcium, und so besonders im vulkanischen Gebirge, oder durch Wirkung auf einfach Schwefeleisen, so vorzüglich im Urgebirge und in den meisten sekundären Formationen, z. B. in Lagern von Thonschiefer, wo die Schwefelwasser so häufig vorkommen. Dadurch wird es auch deutlich, warum die Kohlensäure ein so gewöhnlicher Begleiter des Schwefelwasserstoffs ist, und warum diese Mineralquellen so äufserst häufig kohlensauren Kalk und kohlensaures Eisenoxydul enthalten.

Viele Mineralwasser bieten endlich noch eine sehr auffallende Erscheinung dar, welche den Scharfsinn der Naturforscher von jeher rege machte, nemlich ihre hohe Temperatur, ihre Hitze. Es würde mich zu weit führen, wenn ich die verschiedenen Meinungen der Gelehrten über diesen Gegenstand entwikeln wollte. Ich beschränke mich daher darauf, nur die Hypothese zu erwähnen, welche jetzt von den Geognosten als die wahrscheinlichste anerkannt ist. Wir finden heifse Quellen in der Nähe noch thätiger, oder aber erloschener Vulkane, oder überhaupt in solchen Gebirgen, über deren vulkanischen Ursprung man jetzt nicht mehr im Streite ist. Die Hitze dieser Mineralwasser kann daher wohl ohne Irrthum einer theils noch sichtbaren, theils verborgenen vulkanischen Thätigkeit zugeschrieben werden. Endlich treffen wir warme Quellen in nicht vulkanischen Gebirgsketten an. In diesem Falle kann man annehmen, dafs die vulkanischen Produkte in grofsen Tiefen von andern Erdschichten bedekt sind, und dafs die Mineralwasser, daher ebenfalls aus Vulkanen oder doch aus deren Nähe entspringen. — Die Temperatur der Thermen wird ferner mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dem Umstande zugeschrieben, dafs diese Quellen aus grofsen Tiefen kommen, und dafs mit der Tiefe die Temperatur beträchtlich zunimmt. Thermometer-Beobachtungen in den Schachten der Bergwerke angestellt lassen über diese letztere Thatsache kaum einen Zweifel. So fand man in den Gruben von Kornwallis bei einer Tiefe von 348 Metern die Temperatur + 26°, während sie an der Oberfläche + 15° war; in den Gruben von Gyromagny bei einer Tiefe von 433 Metern einen Temperatur-Unterschied von 10 Graden; und A. v. Humboldt fand in einem Bergwerk Neuspaniens in der Tiefe von 502 Metern die Temperatur + 33,8° während sie aufser dem Schacht + 16° betrug. Man hat überhaupt berechnet, dafs die Erde bei einer Tiefe von 2 bis 3 Myriametern glühen könne. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Wasser in nicht sehr beträchtliche Tiefen gelangen darf, um schon bis zu 30 und darüber

erhitzt zu werden, und diese Thatsache unterstützt daher die Meinung im höchsten Grade, die Thermen der nicht vulkanischen Gebirge erhalten ihre Wärme dadurch, dafs sie aus grofsen Tiefen zu Tage strömen.

Man hat gegen die Behauptung, dafs die Wärme der Erde mit der Tiefe zunehme, verschiedene Einwürfe gemacht. Allein die neuern Beobachtungen von Cordier (*Annales du Museum.* 1828) setzen die Richtigkeit dieser Annahme wohl aufser Zweifel.

Ich schliefse mit diesen Betrachtungen die ohnehin schon ziemlich ausführlich gewordene Geschichte der Mineralwasser und übergehe einige Punkte, die mehr den Analytiker interessiren, z. B. die Reaction auf die selteneren Nebenbestandtheile, die Lehre von der Coexistenz sogenannter unverträglicher Salze und die Methode die Mineralwasser zu analysiren. Ueber ihre künstliche Nachbildung werde ich später, bei den einzelnen Stoffen, das Nöthige anführen.

Meerwasser.

Das Meerwasser besitzt in reinem Zustande, z. B. aus grofsen Tiefen genommen, einen blofs salzigen Geschmak. Das in der Nähe des Ufers und von der Oberfläche geschöpfte schmekt aber widerlich bitter, von beigemischten organischen Substanzen. Sein specifisches Gewicht ist bei 17° C. 1,0269 bis 1,0285. Beim Gefrieren scheiden sich die Salze des Meerwassers gröfstentheils ab, so dafs das Eis nur wenig davon enthält. Die Menge der festen Bestandtheile des Meerwassers beträgt 3 bis 4 Prozente, und darunter herrscht das Kochsalz so sehr vor, dafs es oft über die Hälfte derselben ausmacht. Die einzelnen Bestandtheile sind folgende: Chlor-Natrium (bis zu 2 ⅔ Prozenten) Chlor-Magnesium (viel), Chlor-Calcium, schwefelsaures Natron (viel), Spuren von Chlor-Kalium, Jod-Kalium, Brom-Magnesium und schwefelsaurem Kali. Das Wasser des todten Meeres zeigt einen viel beträchtlichern Gehalt an festen Bestandtheilen. Sein

spezifisches Gewicht ist bei 16,5° C. 1,2122. Es enthält nach C. G. Gmelin in 100 Theilen: Wasser 75,4602 und feste Stoffe: 24,5398. Diese sind: Chlor-Magnesium 11,7734. Chlor-Natrium 7,0777. Clor-Calcium 3,2141. Chlor-Kalium 1,6738. Brom-Magnesium 0,4393. Chlor-Mangan 0,2117. Chlor-Alumium 0,0896. Salzsaures Ammoniak 0,0075. Schwefelsaurer Kalk 0,0527.

Cavendish, Versuche über die Luft und das daraus erfolgende Wasser; Crells chem. An. 1786. I. 23. 136.

Lavoisier und Meusnier, Zerlegung des Wassers; Crells chem Ann. 1788. I. 354. 441. 528.

Berzelius und Dulong; Détermination des proportions de l'eau; Annales de Chim. XV. 386.

Döbereiner, über neuentdekte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins. Jena. 1823. -- Ferner: Schweigg. Journ. XXXIV. 91. XXXVIII. 321. XXXIX. 159. XLII. 60.

Dulong und Thenard, über denselben Gegenstand u. s. w. Annales de Chimie. XXIII. 440. XXIV. 380. und Gilb. Ann. LXXVI. 83.

R. Brandes, über Regenwasser, Schweigg. Jahrb. XVIII. 153.

Struve, F. A. A., über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen; Poggend. Annal. VII. 341. 429.

Bischoff, G., die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. Bonn. 1826.

Gmelin, C. G., Analyse des Wassers vom todten Meere; naturwissenschaftliche Abhandlungen. Tübingen. 1827. I. 333.

Das oxydirte Wassser (Wasserstoff-Hyperoxyd) findet weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung. Es kann daher hier nicht näher betrachtet werden.

Stikstoff.

Stikgas. Stikluft. Salpeterstoff. Azot.
Azotum. Nitrogenium. Nitricum.

Geschichte. Dr. Rutherford in Edinburg schied 1772 zuerst den Stikstoff aus der atmosphärischen Luft ab. Diese

Entdekung wurde 1774 und 1775 durch Scheele und Lavoisier bestätigt.

Natürliches Vorkommen. — Auch dieser Körper gehört zu den ungemein häufig verbreiteten. Er ist der Quantität nach der Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft, indem 100 Volume derselben 79 Volume Stikgas enthalten. Ferner findet sich der Stikstoff in den salpetersauren Salzen und in den Ammoniaksalzen; endlich in grofser Menge als Bestandtheil sehr vieler organischer, besonders thierischer Substanzen.

Bereitung. — Man gewinnt das Stikgas gewöhnlich aus der atmosphärischen Luft, worin es neben Sauerstoffgas enthalten ist. Zu diesem Zwecke mufs man einen Körper anwenden, welcher der Luft ihren Sauerstoff entzieht. Am besten eignet sich hiezu der Phosphor. Man giefst in einen etwas tiefen Teller Wasser, hält darauf vermittelst eines Stükes Kork ein Schälchen mit Phosphor schwimmend, entzündet diesen und stürzt dann eine Glasgloke darüber. Der brennende Phosphor nimmt aus der Luft der Gloke den Sauerstoff auf, und verbindet sich damit zu Phosphorsäure. Diese bildet weifse Dämpfe, welche sich nach einiger Zeit in dem Wasser lösen. Das farblose Gas, das in dem Gefässe zurükbleibt, ist der Stikstoff. Wenn man keinen Ueberschufs von Phosphor angewendet hat, ist das erhaltene Stikgas hinreichend rein, im entgegengesetzten Fall aber hält es Phosphordampf. Man nimmt, nach Berzelius, unter eine Gloke, welche 50 Cubikzolle Luft fafst, 4 bis 5 Grane Phosphor.

(Fernere Bereitungen: durch Erhitzen von 2 Theilen salpetersaurem Kali mit 1 Theil salzsaurem Ammoniak, nach Soubeiran, und Auffangen des Gases über Kalilösung; durch Einleitung von Chlorgas in überschüssiges wäfsriges Ammoniak.)

Eigenschaften. — Der Stikstoff ist ein permanent-elastisches, farbloses, geruch- und geschmakloses Gas. Sein spezifisches Gewicht beträgt nach Berzelius und Dulong 0,976, er ist also leichter als die atmosphärische Luft.

Ein Liter wiegt nach denselben Chemikern 1,2675 Gramm. Das Stikgas ist untauglich das Athmen zu unterhalten, es wirkt jedoch nur privativ nachtheilig auf die Respiration. Es ist unfähig, die Verbrennung zu unterhalten; flammende Körper löschen sogleich darin aus. Der Stikstoff ist nicht selbst brennbar, weil er nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den meisten andern Körpern besitzt. In Wasser ist er sehr schwer auflöslich; es absorbirt nach Saussure bei der gewöhnlichen Temperatur nur 4,2 Procente.

Das Mischungsgewicht des Stikstoffs beträgt: 8,8518.

Diese Zahl wurde von Berzelius durch Vergleichung des spezifischen Gewichtes des Sauerstoffs mit jenem des Stikstoffs berechnet:

$$1{,}1026 : 0{,}976 :: 10 : x = 8{,}8518.$$

Durch Berechnung aus den Bestandtheilen der Salpetersäure erhält man die Zahl: 8,861, welche folglich nahe mit der vorigen übereinkömmt.

Anwendung. — Abgesehen davon, dafs der Stikstoff Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist, hat er für medizinische Chemie grofses Interesse, da er in die Mischung sehr vieler offizineller Stoffe eingeht. Ich nenne nur die Salpetersäure, das Ammoniak, die Blausäure und die organischen Substanzen. Eine unmittelbare Anwendung im reinen Zustande hat er nicht.

Atmosphärische Luft.

Bevor wir die chemischen Verbindungen des Stikstoffs mit Sauerstoff betrachten, wollen wir sein wichtiges Gemeng mit Sauerstoff kennen lernen, die atmosphärische Luft.

Die Alten sahen kekanntlich die Luft für ein Element an. Galilei zeigte, dafs sie Gewicht besitze, und Scheele und Lavoisier bewiesen ungefähr gleichzeitig, dafs sie aus Stikstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei.

Eigenschaften. — Das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft wird = 1 gesetzt. Ein Liter wiegt nach Biot und Arago bei 0° und 28'' : 1,2991 Gramm, und ein Kubikzoll 0,4681 Grane; die Luft ist daher über 770mal leichter als Wasser. Durch dieses Gewicht drükt sie so stark auf alle Körper, dafs sie, wenn der Gegendruk aufgehoben ist, eine Wassersäule 32 Fufs hoch, oder eine Queksilbersäule 28 Zoll hoch empor heben kann. Der Druk der Luft bringt bei chemischen Operationen einige Erscheinungen hervor, die wir hier näher betrachten wollen.

Bei der Bereitung der Gase und der Verdampfung von Flüssigkeiten tritt oft der Fall ein, dafs die Gasentwiklung aufhört oder die Dämpfe sich kondensiren. Diefs geschieht besonders am Ende einer Operation, wenn keine Materialien zur Erzeugung der elastischen Flüssigkeit mehr vorhanden sind, oder auch während der Arbeit selbst, wenn der Wärmegrad schnell bedeutend vermindert wird, z. B. durch plötzliche Entfernung des Feuers. Steht nun die offene Mündung des Gefässes, die Gasentbindungsröhre, unter Wasser, so steigt dieses rasch empor und füllt den innern Raum des Apparates fast vollständig. Dieses sogenannte Uebersteigen der Flüssigkeit erklärt sich höchst einfach auf folgende Weise: Durch das Aufhören der Gasentwiklung oder die Condensirung des Dampfes entsteht in dem Gefässe (der Retorte u. s. w.) ein luftverdünnter Raum; es findet daher nur ein schwacher Gegendruk gegen den Druk der äufsern Luft statt. Diese prefst nun auf das Wasser (in der pneumatischen Wanne) und hebt es aus Mangel an Widerstand im Innern des Apparates in die Höhe, treibt es in das Gefäfs hinüber. Man sieht leicht, dafs diefs oft bedeutende Unannehmlichkeiten zur Folge haben kann, und dafs man daher die Operation immer sorgfältig beaufsichtigen, oder auf Mittel denken mufs, diesen Uebelstand zu beseitigen. Diese Mittel sind die Sicherheitsröhren. — Wenn man an den Tubulus einer Retorte eine S förmig gekrümmte Röhre befestiget (S. die Tafel Fig. 1. a.), und in die Krümmung

derselben etwas Wasser bringt, so wird dadurch der Zutritt der Luft im Innern der Retorte (b) während des regelmäfsigen Gangs der Operation gehindert, und ein allenfallsiges Uebersteigen des Wassers in der Wanne (c) verhütet. Hört nemlich die Gasentbindung auf oder erfolgt Condensation des Dampfes, so drükt die äufsere Luft die kleine Wassersäule in der S förmigen Röhre in die Retorte hinein, stürzt ihr augenbliklich nach, füllt den innern Raum des Gefässes, und stellt so das Gleichgewicht zwischen Druk und Gegendruk von innen und von aufsen her. Die Luft prefst das Wasser in der S förmigen Röhre vor sich her und nicht das in der Wanne, weil sie einen viel geringern Kraftaufwand nöthig hat, diese kleine Wassersäule emporzuheben, als die viel höhere Säule in der Entbindungsröhre (d) und im Retortenhals. Will man vermeiden, dafs das Wasser aus der Sicherheitsröhre in die Retorte komme, so läfst man an die S förmige Krümmung eine Kugel blasen, und füllt diese zur Hälfte mit Wasser. (Fig. 2.) Die Luft treibt dann dieses nicht vor sich her, sondern glitscht an den Wänden der Kugel hinein und füllt die Retorte. Statt einer S förmigen Sicherheitsröhre kann man auch eine ganz gerade anwenden, welche aber dann einige Linien unter die Oberfläche der Flüssigkeit in dem Gefässe tauchen mufs. (Fig. 3.) Der Zutritt der äufsern Luft und die Entwiklung des Gases oder Dampfes durch die Röhre sind dadurch gehindert. Tritt der Zeitpunkt ein, wo das Wasser aus der Wanne übersteigen könnte, so strömt wieder die Luft durch die Sicherheitsröhre in das Gefäfs, weil sie dort nur den unbedeutenden Widerstand der kleinen Wassersäule in der Sicherheitsröhre (Fig. 3. a.) zu beseitigen hat.

Bei komplicirteren Apparaten läfst sich auf eine ebenso einfache Art das Uebersteigen der Flüssigkeiten verhüten. Ich will um ein Beispiel hierüber anzuführen, den Woulfischen Gasentwiklungsapparat beschreiben, und eine Erklärung der Wirkung der Sicherheitsröhren bei demselben geben. Dieser Apparat ist Fig. 4. abgebildet. Aus einer Retorte (a), die

mit S förmiger Sicherheitsröhre (b) versehen ist, wird ein Gas entbunden. Dieses strömt in drei Flaschen (c, d, e.), welche beiläufig zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. In dem weiten Hals der zwei ersten befinden sich mit drei Löchern durchbohrte Korkstöpsel Die an den Retortenhals befestigte Röhre (f) taucht bis beinahe auf den Boden der ersten Flasche (c). Durch die mittlere Oeffnung des Korks geht eine gerade Sicherheitsröhre (g) bis etwas unter den Wasserspiegel. An die dritte Oeffnung ist eine gekrümmte Röhre (h) befestigt, deren kleinerer Schenkel (i) nur einige Linien tief unter den Stöpsel der Flasche c. herabreicht, und deren längerer Schenkel (k) bis auf den Boden der zweiten Flasche (d) taucht. An dieser Flasche ist wieder eine Sicherheitsröhre angebracht wie an der ersten, und eine gekrümmte Röhre leitet, wie bei c, das Gas in die dritte Flasche, welche offen gelassen wird. Wenn nun die Gasentwiklung aufhört, so entsteht ein luftverdünnter Raum im ganzen Apparate. Die äufsere atmosphärische Luft drükt daher auf die Flüssigkeit in der dritten Flasche (e) und sucht diese durch die Gasleitungsröhre in die zweite Flasche (d) hinüberzutreiben. Diefs wird jedoch durch die Sicherheitsröhre darum verhindert, weil die Luft nur die ganz kleine Wassermenge (l) in dieser Sicherheitsröhre vom Platze treiben mufs, um den innern Raum der Flasche d. zu füllen. Die Luft strömt also auf diesem Wege in die Flasche, stellt den Gegendruk mit e. her, wirkt aber nun auf die erste Flasche c, wie vorhin die äufsere Luft auf die zweite. Das Uebersteigen in diese erste Flasche wird wieder durch die Sicherheitsröhre derselben (g) gehindert. Die äufsere Luft tritt durch diese Röhre in die erste Flasche, wirkt gegen die zweite und sucht die Flüssigkeit von c in die Retorte zu heben. Die S förmige Sicherheitsröhre am Tubulus derselben macht dieses unmöglich.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft über. Alle Versuche seit Scheele und Lavoisier zeigen, dafs die Hauptbestandtheile der Luft

Stikstoff und Sauerstoff seien. Das Verhältnifs derselben beträgt in 100 Theilen, nach Volumen: 79 Stikstoff und 21 Sauerstoff, nach Gewichten: 76,7 Stikstoff und 23,3 Sauerstoff. Dieses Verhältnifs bleibt immer gleich bei der frei zirkulirenden atmosphärischen Luft, aus welcher Höhe oder Tiefe, aus welcher Gegend, bei welcher Jahreszeit, Witterung u. s. w. sie nun untersucht werden mag. — Die Instrumente, deren man sich zur Analyse der Luft bedient, werden Eudiometer (Luftgütemesser) genannt. Ich überlasse der Kürze wegen die Beschreibung des Baues und der Anwendung derselben der theoretischen Chemie.

Aufser den beiden Hauptbestandtheilen enthält die atmosphärische Luft immer noch einige Nebenbestandtheile. Unter diesen nenne ich zuerst das Wasser. So lange es noch in Dampfgestalt in der Luft schwebt, wird es durch die Hygrometer und die hygroscopischen Substanzen angezeigt. Durch seine Condensation bewirkt es die bekannten meteorologischen Erscheinungen, Nebel, Regen, Schnee, Hagel u. s. w. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs der Wassergehalt der Luft sehr veränderlich sei. Soll zu chemischen Zwecken die Luft von Wasserdampf befreit, ausgetroknet werden, so läfst man sie im verschlossenen Raume, z. B. unter einer mit Queksilber gesperrten Glasgloke einige Zeit mit frisch ausgeglühtem Chlor-Calcium in Berührung.

Ein anderer gewöhnlich vorkommender Gemengtheil der Atmosphäre ist das kohlensaure Gas. Die Hauptquellen dieses Kohlensäure-Gehaltes sind: die Verbrennung organischer Stoffe, der Athmungs-Prozefs der Menschen und Thiere und die Vegetation der Pflanzen Es ergiebt sich schon hieraus, dafs die Menge der Kohlensäure in der Luft veränderlich sein müsse. Nach Saussure ist sie im Freien sehr unbeträchtlich, etwas gröfser im Sommer (wegen der Vegetation), als im Winter und steigt nicht höher als beiläufig zu $\frac{1}{1500}$. Saussure fand noch in der Luft auf dem Montblanc etwas kohlensaures Gas; über der Ostsee in der

Nähe von Doberan hielt aber nach A. Vogel die Luft kaum Spuren von Kohlensäure. Die Gegenwart des kohlensauren Gases läfst sich am besten durch Rütteln der Luft mit Barytwasser bestimmen, wobei sich kohlensaurer Baryt bildet.

Endlich kann die atmosphärische Luft noch mehrere zufällige Nebenbestandtheile enthalten, z. B. Salzsaures Gas an den Seeküsten, durch Zersetzung von Chlor-Magnesium gebildet; Kohlenwasserstoffgas über Sümpfen und in der Nähe der Kohlenbergwerke; Schwefelwasserstoffgas bei Schwefelquellen; mannigfaltige organische Exhalationen u. s. w

Die Hauptbestandtheile der atmosphärischen Luft, Stikstoff und Sauerstoff, sind, wie ich oben angeführt habe, in immer gleich bleibenden Verhältnissen vorhanden. Man könnte dadurch verleitet werden zu schliefsen, die Luft sei eine chemische Verbindung jener beiden Stoffe. Allein überzeugende Gründe beweisen, dafs man diefs nicht annehmen dürfe, dafs man vielmehr die Luft als ein blofses Gemeng von Stikstoff und Sauerstoff betrachten müsse. Diese Gründe sind folgende:

1. Mengt man 79 Volume Stikstoff mit 21 Volumen Sauerstoff, so entsteht eine elastische Flüssigkeit, die in allen Charakteren mit der reinen atmosphärischen Luft übereinkömmt. Bei der Bildung dieser künstlichen Atmosphäre beoachtet man aber durchaus kein Zeichen einer chemischen Verbindung, weder Temperaturerhöhung, noch Veränderung des Volums der Gase.

2. Die Luft verhält sich gegen das Wasser, wie ein blofses Gasgemeng. Wäre sie eine chemische Verbindung, so müfste sie sich ohne Zersetzung in Wasser auflösen. Diefs ist aber nicht der Fall; die Luft des Wassers enthält, wie wir früher gehört haben, viel mehr Sauerstoff, als die Atmosphäre.

3. Dulong hat gezeigt, dafs die strahlenbrechende Eigenschaft der Luft dieselbe sei, wie die ihres Stikstoffs und Sauerstoffs zusammengenommen. Auf analoge Weise verhalten sich nun alle Gasgemenge gegen die Lichtstrahlen; chemische Verbindungen der Gase aber besitzen ein anderes Brechungsvermögen als ihre Bestandtheile.

4. Wenn man annimmt, die Luft sei eine chemische Verbindung, so wäre sie die niedrigste zwischen Stikstoff und Sauerstoff. Eine höhere Verbindung mit Sauerstoff das Stikoxyd oder Salpetergas hat die Eigenschaft die atmosphärische Luft zu zersetzen, den Sauerstoff aus derselben anzuziehen. Diefs ist nun gegen alle Analogie. Man kennt keine Beispiele, dafs eine niedrigere Verbindung von einer höhern desselben Körpers zerlegt wird, wohl aber eine Menge Fälle, wo das Umgekehrte statt findet. Nimmt man an, die Luft sei ein blofses Gemeng, so hat ihre Zersetzung durch Salpetergas durchaus nichts auffallendes.

5. Wäre die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung, so würde ihre Zusammensetzung allen stöchiometrischen Gesetzen widerstreiten. Das Verhältnifs von 79 Stikstoff zu 21 Sauerstoff ist kein einfaches. Wollte man auch gegen die übereinstimmenden directen Versuche annehmen, das Verhältnifs sei: 80 : 20, also 4 : 1, so bliebe doch immer noch eine bedeutende Regelwidrigkeit unbeseitigt. Die Luft würde nemlich aus 4 Mischungsgewichten Stikstoff und 1 Mischungsgewicht Sauerstoff bestehen und die zunächst folgende Verbindung, das Stikoxydul aus 2 Stikstoff und 1 Sauerstoff. Diese Progression bei der ersten und zweiten Verbindung, $4N + 1O$ und $2N + 1O$, wäre nun eine so auffallende stöchiometrische Anomalie, dafs sie allein schon gegen die Meinung spricht, die atmosphärische Luft sei eine chemische Verbindung.

Wenn wir auch nicht genügend erklären können, woher es komme, dafs die Luft beständig dieselbe Zusammensetzung hat, so müssen uns doch die angeführten Gründe bewegen, sie für ein blofses Gemeng von Stikstoff und Sauerstoff anzusehen.

Wir gehen nun zur Betrachtung der chemischen Verbindungen des Stikstoffs mit dem Sauerstoff über.

Man kennt bis jetzt fünf verschiedene Oxydationsstufen des Stikstoffs: das Stikoxydul, das Stikoxyd, die untersalpetrige Säure, die salpetrige Säure und die Sal-

petersäure. Die mit gesperrter Schrift gedrukten Verbindungen haben für medizinische Chemie Interesse, die übrigen nicht. Die Verhältnisse des Stikstoffs und Sauerstoffs bei diesen Körpern sind folgende:

Stikoxydul . .	2 Mischungs-Gewichte Stikstoff, 1 Misch.-Gew. Sauerstoff.
Stikoxyd . .	2 Mischungs-Gewichte Stikstoff, 2 Misch.-Gew. Sauerstoff.
Untersalpetrige Säure	2 Mischungs-Gewichte Stikstoff, 3 Misch.-Gew. Sauerstoff.
Salpetrige Säure .	2 Mischungs-Gewichte Stikstoff, 4 Misch.-Gew. Sauerstoff.
Salpetersäure .	2 Mischungs-Gewichte Stikstoff, 5 Misch.-Gew. Sauerstoff.

Nach analogen Verhältnissen vereinigt sich auch der Stikstoff mit Sauerstoff in Volumen, nemlich 1 Volum Stikstoff, ½ Vol. Sauerstoff, 1 Vol. Stikstoff, 1 Vol. Sauerstoff, 1 Vol. Stikstoff, 1 ½ Vol. Sauerstoff u. s. w. und diefs berechtigt zur Aufstellung der obigen Progression. Sie wird noch sehr durch die Beobachtung unterstützt, dafs bei den salpetersauren Salzen, deren Basis ein Mischungsgewicht Sauerstoff enthält, das Verhältnifs des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure ist, wie 1 : 5. Weifs man einmal, dafs die Salpetersäure fünf Mischungsgewichte Sauerstoff hält, so ergiebt sich daraus auch die Zahl derselben bei den übrigen Oxydationsstufen, durch eine einfache Berechnung der Progression.

Stikoxydul.

Nicht offizinelle Verbindung von 2 Mischungsgewichten Stikstoff mit 1 Mischungsgewicht Sauerstoff.

Stikoxyd.

Stikoxydgas. Salpetergas.

Geschichte. — Dieses von Hales entdekte und von Priestley, Gay-Lussac, Davy und Berzelius untersuchte Gas findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Man übergiefst Kupferpfeile in einem Entbindungsfläschchen mit ungefähr zwei Theilen Salpetersäure, die so verdünnt ist, dafs sie auf dem Areometer von Beaumé 18 bis 20 Grade zieht. Durch Anwendung einer zu konzentrirten Säure würdedie Gasentwiklung zu rasch, zu stürmisch erfolgen. Das Salpetergas wird ohne Erwärmung frei und über kaltem Wasser aufgefangen.

Theorie. — Die Salpetersäure, welche aus 2 Stikstoff und 5 Sauerstoff besteht, theilt sich in zwei Theile. Eine Portion giebt an das metallische Kupfer 3 Mischungsgewichte Sauerstoff ab, wodurch Kupferoxyd entsteht und eine Verbindung von 2 Stikstoff mit noch 2 Sauerstoff, Stikoxydgas. Die zweite Portion Salpetersäure bleibt unzersetzt uud vereinigt sich mit dem neugebildeten Kupferoxyd zu salpetersaurem Kupferoxyd, welches als grünlich-blaue Flüssigkeit in der Entbindungflasche zurükbleibt.

Eigenschaften. — Das Stikoxyd ist ein farbloses Gas, unfähig das Athmen und die Verbrennung der meisten Körper zu unterhalten, und nicht brennbar. Sein spezifisches Gewicht ist 1,04 nach Thomson. So wie es in Berührung mit atmosphärischer Luft kömmt, erzeugt es qualmende braunrothe Dämpfe. Diese Erscheinung ist so charakterisch, dafs man dadurch das Stikoxydgas von allen anderen Gasen sogleich unterscheiden kann. Sie beruht darauf, dafs dieses Gas aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufnimmt, sich höher oxydirt und zu salpetriger Säure wird. Kaltes Wasser absorbirt nach Henry $^1/_{20}$ seines Volums Stikoxydgas.

Bestandtheile. — 100 Gewichtstheile enthalten nach Berzelius: 46,754 Stikstoff und 53,246 Sauerstoff. Nach Volumen besteht es aus: 1 Volum Stikstoff und 1 Volum Sauerstoff; endlich nach Mischungsgewichten aus 2 Stikstoff und 2 Sauerstoff. Sein Mischungsgewicht ist daher = 37,7036.

Anwendung. — Das Stikoxydgas hat zwar keine unmittelbare Anwendung in der Medizin und Pharmazie, allein es verdient doch unsere Aufmerksamkeit, weil es sich bei sehr

vielen pharmaceutischen Operationen bildet, nemlich bei den so oft vorkommenden Lösungen der Metalle in Salpetersäure. Man kann es auch als Reagens auf freien Sauerstoff benützen, dessen Gegenwart es durch Bildung von braunrothen Dämpfen anzeigt.

Untersalpetrige Säure.

Nicht offizinelle Verbindung von 2 Stikstoff mit 3 Sauerstoff, welche bis jetzt nicht isolirt dargestellt, sondern nur in ihren Salzen bekannt ist.

Salpetrige Säure.

Unvollkommene Salpetersäure. *Acidum nitrosum.*

Geschichte. — Diese nur durch Kunst zu erhaltende Säure wurde von Scheele 1773. entdekt, und später besonders von Gay-Lussac und Dulong untersucht.

Bereitung. — Man erhitzt trokenes, neutrales salpetersaures Bleioxyd in einer Glasretorte mit Vorlage, an deren Tubulus eine gerade, nur einige Linien tief in die Vorlage herabgehende Sicherheitsröhre befestiget ist. Die Vorlage wird mit einer kalt machenden Mischung, z. B. von Kochsalz und gestofsenem Eis umgeben. Das salpetersaure Bleioxyd zersetzt sich durch die Wirkung der Wärme in Bleioxyd, welches in der Retorte zurückbleibt, und in Salpetersäure. Diese kann nicht ohne Wasser bestehen. Sie zerfällt daher im Moment ihrer Abscheidung in Sauerstoffgas, welches durch die Sicherheitsröhre seinen Ausgang nimmt, und in salpetrige Säure, die sich in der erkälteten Vorlage zu einer tropfbaren Flüssigkeit kondensirt.

Eigenschaften. — Die salpetrige Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar flüssig, dunkel braungelb und stöfst an der Luft braungelbe Dämpfe aus. Bei — 20° wird sie ganz farblos. Sie kocht nach Dulong schon bei 28° C. unter Bildung braunrother, qualmender Dämpfe

von eigenthümlichem widerlichem Geruch, welche sehr schädlich auf die Respirationsorgane wirken. Sie besitzt einen sauren Geschmak und röthet Lakmus stark. Mischt man die salpetrige Säure mit viel Wasser unter Umrühren und Rütteln, so zersetzt sie sich in Stikoxydgas, welches sich entwikelt, und in Salpetersäure, die in der Flüssigkeit zurükbleibt. Mit wenig Wasser versetzt, färbt sie sich ohne Gasentwiklung zuerst grün, dann blau. Die salpetrige Säure ist nicht fähig mit den Basen Salze zu bilden.

Bestandtheile. — In 100 Gewichtstheilen enthält sie nach Dulong: 29,96 Stikstoff und 70,04 Sauerstoff. Nach Volumen: 1 Stikstoff, 2 Sauerstoff. Nach Mischungsgewichten 2 Stikstoff und 4 Sauerstoff; ihre stöchiometrische Zahl ist daher = 57,7036.

Anwendung. — Man gebraucht diese Säure nicht direct in der Medizin und Pharmacie. Sie hat aber Interesse als Gemengtheil der offizinellen sogenannten rauchenden Salpetersäure, und als Nebenprodukt vieler pharmaceutischer Operationen.

Salpetersäure.

Salpetergeist. Scheidewasser. *Acidum nitricum. Spiritus nitri. Aqua fortis.*

Geschichte. — Die Salpetersäure ist schon sehr lange bekannt. Sie scheint von dem Alchimisten Raimund Lullius, der um die Mitte des 13ten Jahrhunderts lebte, entdekt worden zu sein. Im 17ten Jahrhundert beschrieb Glauber das Verfahren, die Salpetersäure darzustellen, welches man im Wesentlichen jetzt noch befolgt, durch Destillation von sslpetersaurem Kali mit Schwefelsäure. Cavendish bewies zuerst im Jahr 1784, dafs sie aus Stikstoff und Sauerstoff bestehe. Die neuern Chemiker endlich, denen wir die wichtigsten Untersuchungen über die Bestandtheile und die Eigenschaften der Salpetersäure verdanken, sind besonders: Gay-Lussac, Davy und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Die Salpetersäure kömmt nicht im reinen, isolirten Zustande in der Natur vor. Sie findet sich aber, vorzüglich an Orten wo stikstoffhaltige organische Substanzen in Fäulnifs übergegangen sind, in einigen salpetersauren Salzen, namentlich im salpetersauren Kali (Salpeter), Kalk, Ammoniak und in der salpetersauren Bittererde.

Bereitung. — Die Salpetersäure gehört zu den pharmaceutisch wichtigsten Stoffen; wir wollen daher ihre Bereitung mit Sorgfalt betrachten. — Man gewinnt diese Säure in den Offizinen immer durch Zersetzung des salpetersauren Kalis mit Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke wird eine beliebige Quantität (ein Paar Pfunde) reines, möglichst von Chlor-Kalium freies, salpetersaures Kali gepulvert und in einer Glasretorte mit gleichen Gewichtstheilen konzentrirter, gemeiner, sogenannter englischer Schwefelsäure übergossen. Man setzt die Retorte auf einem Windofen ins Sandbad, (d. h. in ein Gefäfs, in welchem sie zum Theil mit Sand umgeben ist), und kittet eine tubulirte Vorlage mit gerader, nur wenig in dieselbe herabreichender Sicherheitsröhre an. Der Kitt, den man gebraucht, darf nicht aus organischen Substanzen bestehen, weil diese von der Salpetersäure zerstört werden. Man verkittet mit Gips oder weifsem Thon. Ist der Apparat in Ordnung, so wird zuerst schwach, dann allmählig stärker erhitzt. — Die Salpetersäure wird frei, verflüchtigt sich und kondensirt sich wieder im flüssigen Zustand in der Vorlage. Mit der Salpetersäure wird zugleich salpetrige Säure abgeschieden und Sauerstoffgas. Dieses entwikelt sich durch die Sicherheitsröhre; die salpetrige Säure füllt die Destillationsgefässe mit braunrothen Dämpfen, welche sich gröfstentheils in der Salpetersäure der Vorlage auflösen, theils aber auch mit dem Sauerstoffgas entweichen. War das salpetersaure Kali Chlor-Kalium haltig, was man dadurch erkennt, dafs eine Lösung desselben mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure unlöslichen, aber in Ammoniak leicht auflöslichen Niederschlag bildet;

so entbindet sich mit den vorigen Produkten etwas Chlorgas. Dieses verflüchtigt sich theils mit dem Sauerstoff, theils bleibt es, wie die salpetrige Säure, in der Salpetersäure gelöst. Man fährt mit der Destillation fort, so lange noch Tropfen von Salpetersäure oder rothe Dämpfe von salpetriger Säure übergehen, und bis der Rükstand in der Retorte vollkommen troken ist. Dieser Rükstand besteht aus saurem schwefelsaurem Kali. Er bildet einen sehr harten weifsen Kuchen, den man durch allmähliges Auflösen in heifsem Wasser aus dem Gefäfse herausbringen und auf schwefelsaures Kali oder zu mehreren andern später anzuführenden Zweken benützen kann. Nach der ersten Operation ist die Salpetersäure noch nicht vollkommen rein, doch brauchbar zu vielen pharmaceutischen Arbeiten. Sie enthält salpetrige Säure, daher ihre braunrothe oder gelbe Farbe; häufig Chlor, und bisweilen, durch unvorsichtige Bereitung, etwas Schwefelsäure. Die Gegenwart des Chlors wird dadurch erkannt, dafs salpetersaures Silber in der mit reinem Wasser verdünnten Salpetersäure einen weifsen Niederschlag von Chlor-Silber bildet, löslich in Ammoniak. Durch Bildung eines weifsen Niederschlags mit salpetersaurem Baryt, ebenfalls in der verdünnten Säure, wird die Verunreinigung durch Schwefelsäure ausgemittelt. Die Salpetersäure mufs bei diesen Reactionen verdünnt sein, weil das Prüfungsmittel aus Mangel an Wasser, d. h. weil es nicht mehr gelöst bleiben könnte, einen Niederschlag oder eine Trübung bewirken würde. Um die Beimischungen von salpetriger Säure und Chlor wegzuschaffen, unterwirft man die Salpetersäure einer zweiten Destillation. Die genannten fremden Stoffe sind flüchtiger als Salpetersäure, sie gehen daher zuerst über. Man setzt die Destillation so lange fort, bis die Flüssigkeit in der Retorte bei gelindem Erhitzen beinahe oder vollkommen farblos ist. Sie ist dann frei von salpetriger Säure und reagirt gewöhnlich nicht mehr auf Chlor. Sollte diefs aber der Fall sein, so müfste noch so lange fort destillirt werden, bis sich diese Reaction nicht mehr zeigt. Die Operation wird unterbrochen und die in der Retorte be-

findliche reine Säure an vor dem Sonnenlicht geschützten Orten aufbewahrt. Die Flüssigkeit in der Vorlage ist Salpetersäure mit sehr viel salpetriger Säure und Chlor verunreinigt. Sollte die Salpetersäure neben diesen beiden Stoffen Schwefelsäure enthalten, so würde man sie durch Destillation über etwas vollkommen reines salpetersaures Kali davon befreien. Bei dieser Destillation wechselt man die Vorlage, wenn die salpetrige Säure und das Chlor, wie vorhin, übergegangen sind; hierauf destillirt man weiter bis zur Trokne. Die Salpetersäure geht in die zweite Vorlage rein über, die Schwefelsäure bleibt als schwefelsaures Kali in der Retorte zurük.

Theorie. — Ich werde um die Theorie der Salpetersäure-Bereitung einfacher zu machen, zuerst die Erklärung der Bildung der Hauptprodukte geben, und hierauf jene der Erzeugung der verunreinigenden Nebenbestandtheile. Wenn salpetersaures Kali mit Schwefelsäure in Berührung kömmt, so verbindet sich die Schwefelsäure, vermöge gröfserer Verwandtschaft, mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali und die Salpetersäure wird abgeschieden. Es bildet sich saures schwefelsaures Kali, weil man um die Zersetzung zu beschleunigen, etwas zu viel Schwefelsäure nimmt. Nichts ist also einfacher, als diese Erklärung der Bildung der Hauptprodukte. Unter den Nebenprodukten ist das wichtigste die salpetrige Säure. Diese entsteht auf folgende Weise. Eine Portion Salpetersäure findet bei ihrer Ausscheidung nicht die nöthige Menge Wasser, um isolirt existiren zu können. Aus Mangel an Wasser zersetzt sie sich daher in salpetrige Säure und Sauerstoff. Die Entwiklung des Sauerstoffs erklärt endlich auch die Bildung des Chlors bei dieser Operation. Wenn nemlich der Salpeter Chlor-Kalium enthält, so scheidet die Schwefelsäure aus diesem letztern Salzsäure ab, auf die Art wie wir es später bei der Theorie der Salzsäure-Bereitung sehen werden. Die Salzsäure besteht aus Chlor und Wasserstoff. Mit diesem Wasserstoff nun vereinigt sich der Sauerstoff der zersetzten Salpetersäure und bildet Wasser; hiedurch wird das Chlor der Salzsäure frei. Die Verunreinigung

mit Schwefelsäure erfolgt dadurch, dafs bei zu starkem Erhitzen im Anfang der Operation etwas Schwefelsäure, die noch nicht mit dem Kali in Verbindung getreten ist, sich verflüchtigt; oder dadurch, dafs die Schwefelsäure durch den Hals der Retorte auf den Salpeter gegossen wurde und etwas in dem Halse hängen blieb.

Im Grofsen wird die Salpetersäure auf dieselbe Weise dargestellt, wie im Kleinen in den Offizinen, nur mit dem Unterschiede, dafs statt gläserner Retorten, Cylinder von Gufseisen angewendet werden. Weniger zwekmäfsig ist die alte Methode die Säure durch starke Erhitzung von Salpeter und Eisenvitriol zu bereiten. Ich will daher nicht ausführlicher von derselben sprechen.

Eigenschaften. — Die Salpetersäure scheint nicht wasserfrei bestehen zu können; man kennt sie daher nur in Verbindung mit Wasser. Sie ist im reinen Zustande eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Im Handel und in den Offizinen kömmt sie gewöhnlich gelb, braungelb oder braunroth gefärbt vor, was daher rührt, dafs sie verschiedene Quantitäten salpetriger Säure aufgelöst hält. Diese Säure stöfst an der Luft röthliche Dämpfe aus und wird daher rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) genannt. Die reine Salpetersäure besitzt einen widerlich sauren, stechenden Geruch und einen im höchsten Grade sauren, scharfen und ätzenden Geschmak. Sie zerstört die organischen Theile im Moment der Berührung damit und färbt sie dabei gelb. An der Luft bildet sie im konzentrirten Zustand weifse Dämpfe. Sie röthet Lakmus sehr stark. Das spezifische Gewicht der konzentrirtesten Salpetersäure ist nach Proust 1,62. Diese Säure siedet etwas unter 100° C.; die beim Kochen nicht verdampfte Säure ist dann schwächer geworden. Bei der Verdünnung bis zum spezifischen Gewicht von 1,42 hat die Salpetersäure den höchsten Siedepunkt, nemlich nach Dalton bei 1,20 — 122°. — Die Säure von einem spezifischen Gewichte von 1,30 gefriert bei — 19° und eine konzentrirtere erst bei — 54°.

Die folgende kleine Tabelle von Thenard giebt den Gehalt der Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiededem spezifischem Gewicht, und einer Temperatur von 19° an:

Spez. Gew.	Prozente von wasserfreier Säure.
1,513 . . .	85,7.
1,498 . . .	84,2.
1,478 . . .	72,9.
1,434 . . .	62,9.
1,422 . . .	61,9.
1,476 . . .	51,9.

Konzentration der Salpetersäure nach Graden des Beaumé-schen Areometers und den entsprechenden spezifischen Gewichten:

Spez. Gew.	Areometer von Beaumé.
1,454	45°.
1,329	41°.
1,384	40°.
1,321	35°.

Leitet man die Dämpfe der Salpetersäure durch eine weifsglühende Porzellanröhre, so zersetzt sie sich in Stikgas und Sauerstoffgas. Durch schwächere Hitze oder das Sonnenlicht zerfällt sie in Sauerstoff und salpetrige Säure, daher man die Säure vor der directen Wirkung der Lichtstrahlen schützen mufs.

Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure in jeder Quantität. Enthält sie viel salpetrige Säure, so färbt sie sich bei gehörigem Verhältnifs von Wasser grün, wie die salpetrige Säure selbst.

Die Salpetersäure wird von vielen Metallen zersetzt, in Sauerstoff, welcher sich mit dem Metall vereinigt und in Stikoxydgas, welches in Berührung mit atmosphärischer Luft sogleich rothe Dämpfe von salpetriger Säure bildet. Wenn man z. B. Kupfer, Queksilber, Zinn an der Luft mit Salpetersäure übergiefst, oxydiren sich die Metalle und es entstehen

braunrothe salpetrigsaure Dämpfe. Nach PROUST wirkt die konzentrirte Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht weniger kräftig oxydirend auf die Metalle, als eine stärkere oder schwächere.

Auf die organischen Substanzen wirkt die Salpetersäure mit grofser Heftigkeit zersetzend ein. Mehrere dieser Zersetzungen bieten interessante Erscheinungen dar, wovon ich einige anführen will, da sie zur Charakteristik der Salpetersäure dienen. Bringt man eine Auflösung von Guajakharz in Weingeist (Guajak-Tinktur) mit wenig Salpetersäure in Berührung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau. Bei Ueberschufs von Salpetersäure erhält sie eine lebhaft rothbraune Farbe. Diese Wirkung erfolgt dadurch, dafs die Salpetersäure Sauerstoff an das Harz abgiebt. Mischt man Ochsengalle oder menschliche Galle mit Salpetersäure, so entsteht zuerst eine grüne, bei mehr Säure eine blaue, dann eine violette und endlich bei überschüssiger Säure eine schmutzig rothe Färbung, indem der organische Farbstoff der Galle durch den Sauerstoff der Salpetersäure höher oxydirt wird. Wenn Terpentinöl mit ganz konzentrirter Salpetersäure, am besten mit einem Gemisch von dieser und Schwefelsäure, übergossen wird, so entzündet sich das Oel mit der lebhaftesten Flamme; der Sauerstoff der Säure verbrennt den Kohlenstoff und Wasserstoff des Terpentinöls.

Die Salpetersäure hat sehr grofse Verwandtschaft zu den Salzbasen, sie verbindet sich begierig mit denselben zu salpetersauren Salzen.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von BERZELIUS enthält die Salpetersäure in 100 Gewichtstheilen: 26 Stikstoff und 74 Sauerstoff. Das Verhältnifs der Volume ist: 1 Stikstoff und 2 $\frac{1}{2}$ Sauerstoff und das der Mischungsgewichte 2 Stikstoff und 5 Sauerstoff. Ihre stöchiometrische Zahl beträgt daher: 67,7036.

Anwendung. — Die Salpetersäure wird im konzentrirten Zustande medizinisch als Aezmittel gebraucht mit Wasser sehr stark verdünnt, innerlich als reizendes adstringirendes Mittel für die Unterleibsorgane, und gegen die

Lustseuche. Eine sehr wichtige medizinische Anwendung hat sie ferner im salpetersauren Kali, als entzündungswidriges Mittel. Sehr ausgedehnt ist endlich ihr Gebrauch in der Pharmacie zur Darstellung vieler Arzneimittel, besonders zur Lösung der Metalle.

Die Verunreinigungen, denen die Salpetersäure unterworfen ist, sind schon bei ihrer Bereitung gelegenheitlich angegeben worden.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich der Stikstoff nur in einem Verhältnifs. Diese Verbindung ist das

Ammoniak.

Ammonium. Flüchtiges Alkali. *Ammoniacum. Ammonium. Alcali volatile.*

Geschichte. — Die Alchemisten kannten zwar schon die Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure und Salzsäure, aber das Ammoniak im freien Zustande noch nicht. Black stellte es zuerst im Jahre 1758 isolirt, nur mit Wasser verbunden dar, und Priestley lehrte es im vollkommen reinen gasförmigen Zustande gewinnen. Die Zusammensetzung aus Stikstoff und Wasserstoff bewiesen Scheele und Lavoisier, und das Verhältnifs dieser Bestandtheile mittelte am genauesten A. Berthollet aus. Die alte Benennung Ammoniak hat man darum in der neueren Nommenklatur beibehalten, weil dieser Körper mit den Säuren Salze bildet, und die Namen derselben viel zu lang und zu hart geworden wären, wenn man das Ammoniak Stikwasserstoff genannt hätte.

Natürliches Vorkommen. — Das Ammoniak findet sich immer nur mit Säuren vereinigt in der Natur. Am häufigsten kömmt es an Orten vor, wo stikstoffhaltige organische Substanzen faulen und dort meistens als kohlensaures, hydrothionsaures oder salpetersaures Ammoniak. Ferner trifft man es in der Natur als salzsaures Ammoniak bei Vulkanen; als schwefelsaure Ammoniak-Thonerde, sogenannter Ammo-

niak-Alaun, endlich in mehreren Salzen in thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harne.

Bereitung. — Um das Ammoniak im reinen gasförmigen Zustande zu gewinnen erhitzt man ein Gemeng von gleichen Theilen gepulvertem Aetzkalk (gebranntem Kalk) und gepulvertem salzsaurem Ammoniak in einem Retörtchen mit Gasentwiklungsröhre versehen. Das Ammoniakgas löst sich sehr leicht in Wasser; man mufs es daher über Quecksilber auffassen.

Theorie. — Der Kalk (Calciumoxyd) besteht aus einem Metall, Calcium und Sauerstoff. Das salzsaure Ammoniak enthält Salzsäure, deren Bestandtheile Chlor und Wasserstoff sind. Wenn diese Substanzen zusammenkommen, so verläfst die Salzsäure das Ammoniak und wirkt auf den Kalk. Das Chlor der Salzsäure vereinigt sich mit dem Calcium und der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds, wodurch einerseits Chlor-Calcium, andererseits Wasser entstehen, welche in der Retorte zurükbleiben. Das Ammoniak des salzsauren Ammoniaks ist durch diesen Prozefs frei geworden, es entwikelt sich gasförmig. — Diese Wirkung zweier fester Körper aufeinander liefert, beiläufig bemerkt, ein Beispiel, dafs der alte Satz: *Corpora non agunt nisi fluida*, nicht ohne Ausnahme gelte.

Eigenschaften. — Das reine Ammoniak ist ein farbloses Gas, das jedoch nicht permanent-elastisch ist, sondern durch starken Druck und Erkältung auch ohne Wasser tropfbarflüssig gemacht werden kann. (Ich werde bei der schwefligen Säure angeben, wie man die Gase überhaupt nach Faraday und Bussy durch Druk oder Erkältung flüssig erhält.) Das Ammoniakgas hat einen ganz charakteristischen, sehr starken stechenden Geruch und einen scharfen, ätzenden Geschmak. Sein spezifisches Gewicht ist nach Biot und Arago: 0,5967; es ist also viel leichter, als die atmosphärische Luft. Ein Liter wiegt nach den genannten Physikern: 0,7752 Gramm. Das Ammoniakgas ist nicht fähig, das Athmen zu unterhalten; es wirkt als scharfes, ätzendes Gift auf die Lungen. Auch

die Verbrennung unterhält es nicht. Hingegen kann es mit gelblicher Flamme verbrennen, wenn man ihm einen flammenden Körper in dem Moment nähert, wo es in reichlicher Menge aus einem Gefässe mit weiter Mündung tritt. Seine Brennbarkeit ist aber nur gering, darum läfst es sich unter gewöhnlichen Umständen nicht entzünden. Ganz charakteristisch für das Ammoniakgas ist seine Eigenschaft ein befeuchtetes Kurkumapapier zu bräunen, alkalisch zu reagiren. Diese Eigenschaft kömmt keinem andern Gase zu. Durch den electrischen Funken wird das Ammoniakgas vollständig zersetzt; es zerfällt in seine Bestandtheile 1 Volum Stikstoff und 3 Volume Wasserstoff. Hieraus wird schon seine Zusammensetzung klar.

Bestandtheile. — 81,13 Stikstoff 18,87 Wasserstoff in 100 Gewichtstheilen, nach A. Berthollet. — Oder: 1 Volum Stikstoff und 3 Volume Wasserstoff. Da die Zahl der Mischungsgewichte die der Volume ist, so enthält das Ammoniak: 1 Mischungsgewicht Stikstoff und 3 Mischungsgewichte Wasserstoff; seine stöchiometrische Zahl ist daher $(8,8518 + 0,6244 \times 3) = 10,8250$.

Das Ammoniak verbindet sich ungemein begierig mit Wasser, und zwar unter Temperaturerhöhung. Nach Davy absorbirt ein Volum Wasser bei 10° und 29,8'' (englisch) Luftdruk 670 Volume oder beinahe die Hälfte seines Gewichtes Ammoniak-Gas. Nach Dalton etwas mehr als die Hälfte. Wenn man daher eine mit Ammoniakgas gefüllte Gloke in Wasser bringt, so strömt die Flüssigkeit plötzlich in das Gefäfs wie in den luftleeren Raum. Langsamer erfolgt das Aufsteigen des Wassers, wenn das Gas mit etwas atmosphärischer Luft gemengt ist. Wir müssen diese Verbindung des Ammoniaks mit Wasser genau kennen lernen, da sie zu den wichtigsten Arzneimitteln gehört.

Wäfsriges Ammoniak.

Aetzammoniak. Salmiakgeist. *Liquor ammonii caustici. Spiritus salis ammoniaci (cum Calce viva paratus).*

Bereitung. — Man bringt ein Gemeng von gleichen Gewichtstheilen ungelöschtem Kalk und salzsaurem Ammoniak in eine tubulirte Glasretorte verschliefst und verkittet ihren Tubulus gut und setzt sie durch gekrümmte gläserne Röhren mit zwei Flaschen in Verbindung auf die Art, wie es oben Seite 140 bei der Beschreibung des Woulfischen Apparates angegeben wurde. Die Retorte befindet sich in einem Windofen im Sandbad. In die erste Flasche wird nur ungefähr 1—1 ½ Zoll hoch Wasser gebracht, in die zweite aber so viel, als man salzsaures Ammoniak genommen hat. Diese zweite Flasche bleibt offen, oder wird blofs durch eine leichte Bedekung vor dem Hineinfallen von Unreinigkeiten geschützt. Bei der Erhitzung der Retorte entwikelt sich Ammoniakgas in beträchtlicher Quantität. Es löst sich in dem Wasser der ersten Flasche auf, und zugleich mit ihm ein brenzliches Oel aus dem salzsauren Ammoniak, welches die Flüssigkeit schmutziggelb färbt. Wenn sich mit dem Ammoniakgas etwas salzsaures Ammoniak verflüchtiget, so bleibt diefs ebenfalls in der ersten Flasche zurük. Ist das Wasser derselben mit Ammoniakgas *gesättigt*, so strömt dieses Gas ohne fremde Beimischung in die zweite Flasche, und löst sich dort als eine wasserhelle Flüssigsigkeit auf. In dieser zweiten Flasche also sammelt sich das reine wäfsrige Ammoniak; die kleine Menge in der ersten ist zu medizinischen Zwecken nicht brauchbar. Die Blasen des Ammoniakgases werden so rasch von dem Wasser des zweiten Gefässes absorbirt, dafs fast keine sich aus demselben entwikelt. Wird die Flüssigkeit durch die Aufnahme des Ammoniakgases allmählig zu warm, so umgiebt man die Flasche mit nassen Tüchern. Wenn das Feuer immer gehörig unterhalten wird, so geht die Operation sehr regelmäfsig, gleichförmig und ohne alle Gefahr vor sich. Sollte gegen das Ende keine gehörige Aufsicht geführt werden können, so öffnet man den Tubulus der Retorte und befestigt daran eine S förmige Sicherheitsröhre. Hiedurch und durch die gerade Röhre an der ersten Flasche wird dann jedes Uebersteigen gehindert. Man überzeugt sich von Zeit zu

Zeit, ob die Gefässe noch luftdicht schliefsen, dadurch, dafs man in die Nähe der verkitteten Stellen einen in Salzsäure getauchten Glasstab oder ein befeuchtetes Curcuma-Papier hält. Schliefst der Apparat nicht vollständig, entwikelt sich also Ammoniak, so bildet die Salzsäure damit weifse Dämpfe, und das Curcuma-Papier wird gebräunt. — Mehrere Chemiker empfehlen zur Ammoniak-Bereitung gelöschten Kalk zu nehmen, und das Gemeng desselben mit salzsaurem Ammoniak durch Zusatz von Wasser zu einem diken Brei, oder zu einer klumpigen Masse zu machen. Ich finde es zweckmäfsiger, kein Wasser zuzusetzen. Man braucht zwar allerdings ohne Wasser eine etwas gröfsere Hitze, aber die Operation geht dann auch nicht zu stürmisch und gleichförmiger; sie ist daher leichter, ja fast ohne alle Beaufsichtigung auszuführen. Der Rükstand in der Retorte kann, nachdem er ausgeglüht ist, als unreines Chlor-Calcium zum Troknen der Gase und zur Entwässerung geistiger Flüssigkeiten angewendet werden.

Eigenschaften. — Das wäfsrige Ammoniak ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von dem eigenthümlichen stechenden Geruch des Gases und von äufserst scharfem, ätzendem Geschmak. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Dalton im konzentrirtesten Zustande 0,85. Das so sehr konzentrirte Ammoniak siedet schon bei — 4° C. Das konzentrirteste wässrige Ammoniak der Offizinen hat ein specifisches Gewicht von 0,88 bis 0,89; es siedet dann nach Dalton bei 17° bis 23° C. Es ist indessen nicht nothwendig ein so konzentrirtes Ammoniak vorräthig zu halten. Das offizinelle Präparat ist stark genug, wenn es ein spezifisches Gewicht von 0,965 — 0,975 besitzt. Beim Erhitzen bis zu 55° verflüchtigt sich nach Thomson alles Ammoniakgas aus seiner Lösung und es bleibt reines Wasser zurük. Die theilweise Verflüchtigung des Ammoniaks erfolgt auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur; es mufs daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Durch das Gefrieren, welches bei völliger Conzentration nach Fourcroy

und VAUQELIN erst bei — 38° erfolgt, entweicht ebenfalls fast alles Ammoniakgas. Hält man über wäſsriges Ammoniak ein befeuchtetes Curcuma-Papier, so bräunt sich dasselbe. An der Luft oder durch Erwärmen erhält es seine gelbe Farbe wieder. Werden flüchtige Säuren, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, dem wäſsrigen Ammoniak genähert, so bilden sich weiſse Dämpfe, indem eine Verbindung des Ammoniaks mit der Säure entsteht. Eine besonders charakteristische Eigenschaft des Ammoiaks ist endlich sein Verhalten gegen Kupfersalze. Bringt man zu einem solchen, z. B. zu schwefelsaurem Kupferoxyd, eine kleine Menge Ammoniak, so verbindet sich dieses mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Hydrat fällt sich als hellblauer Niederschlag. Mischt man nun zu diesem überschüssiges Ammoniak, so löst dasselbe das Kupferoxyd mit schön dunkel lasurblauer Farbe auf, indem sich Kupferoxyd-Ammoniak bildet.

Ueber den Gehalt des wäſsrigen Ammoniaks an Ammoniakgas in 100 Gewichtstheilen führe ich folgende Tabelle von DAVY an:

Spez. Gewicht.	Ammoniakgas.	Wasser.
0,8750.	32,50.	67,50.
0,8875.	29,25.	70,75.
0,9000.	26,00.	74,00.
0,9054.	25,37.	74,63.
0,9166.	22,07.	77,93.
0,9255.	19,54.	80,46.
0,9326.	17,52.	82,48.
0,9385.	15,88.	84,12.
0,9435.	14,53.	85,47.
0,9476.	13,46.	86,54.
0,9513.	12,40.	87,60.
0,9545.	11,56.	88,44.
0,9573.	10,82.	89,18.
0,9597.	10,17.	89,83.
0,9619.	9,60.	90,40.
0,9692.	9,50.	90,50.
0,9713.	7,17.	92,83.

Anwendung. — Das Ammoniak findet im gasförmigen und wäfsrigen Zustande eine wichtige medizinische Anwendung als kräftiges Reizmittel des Nervensystems. Pharmaceutisch gebraucht man es häufig als Reagens und zur Darstellung mehrerer Präparate. Auch in seinen Salzen findet es eine ziemlich ausgedehnte medizinische und pharmaceutische Benützung.

Verunreinigungen. — Das Ammoniak der Offizinen ist folgenden ziemlich unwichtigen Verunreinigungen unterworfen: Mit brenzlichem Oel aus dem salzsauren Ammoniak; es hat dann stellenweise eine schmutzig gelbe Farbe. — Mit kohlensaurem Ammoniak, indem der zur Bereitung angewendete Kalk kohlensauren Kalk enthielt, oder das Ammoniak bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung Kohlensäure aus der Luft anzog. Ein solches Ammoniak bringt mit Kalkwasser oder salpetersaurem Baryt eine Trübung oder einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Kalk hervor. Ein geringer Kohlensäure-Gehalt ist ganz gleichgültig und kaum zu vermeiden, da das Ammoniak sehr begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. — Mit etwas salzsaurem Ammoniak, wenn das Gas nicht durch zwei Flaschen geleitet wurde. Die Gegenwart dieses Salzes giebt sich dadurch zu erkennen, dafs nach der vollständigen Neutralisirung des Ammoniaks mit reiner Salpetersäure oder Essigsäure, salpetersaures Silber den schon früher erwähnten Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Einen allenfallsigen Kupfer-Gehalt, wenn das Präparat in kupfernen, schlecht verzinnten Destillirblasen bereitet, und nur in eine Flasche geleitet worden wäre, wird die Bräunung durch Hydrothionsäure anzeigen, oder nachdem das Ammoniak mit Salzsäure neutralisirt ist, die Prüfung mit Cyaneisen-Kalium, welches dann eine rothbraune Färbung, Cyaneisen-Kupfer hervorbringt.

Ich habe oben angeführt, dafs das Ammoniak eine sehr kräftige Salzbasis sei. Wir wollen nun die allgemeinen Eigenschaften seiner Verbindungen mit den Säuren, der Ammoniak-Salze, betrachten.

Die Ammoniaksalze besitzen einen eigenthümlich stechenden, zum Theil scharfen ätzenden Geschmak. Wenn sie eine sehr schwache Säure enthalten, zeigen sie Ammoniak-Geruch, (kohlensaures Ammoniak.) Bei erhöhter Temperatur werden sie entweder verflüchtigt oder zersetzt. Verflüchtigt werden sie, wenn sie eine gasförmige Säure enthalten; hieher gehören kohlensaures und salzsaures Ammoniak. Ist die Säure des Ammoniaksalzes flüssig oder fest, so zersetzt es sich in der Wärme. Enthält es eine feuerbeständige Säure, so bleibt diese zurük und Ammoniak wird verflüchtiget, (phosphorsaures, borsaures Ammoniak.) Ist die Säure nicht feuerbeständig, so liefert das Ammoniaksalz bei seiner Zersetzung verschiedenartige Produkte; (salpetersaures Ammoniak.) Alle einfachen Ammoniaksalze sind in Wasser auflöslich. Einige Doppelsalze lösen sich nicht, oder schwer. — Die Gegenwart eines Ammoniaksalzes läſst sich durch folgende Reactionen erkennen. Mischt man zu ihm Aetzkali-Lösung, so bildet sich ein Kalisalz und Ammoniak wird frei. Hält man nun einen in Salzsäure getauchten Glasstab über die Flüssigkeit, so entstehen weiſse Dämpfe von salzsaurem Ammoniak. Ein befeuchtetes Kurkuma-Papier über die Flüssigkeit gehalten färbt sich braun. Bei gehöriger Menge des Ammoniaksalzes läſst sich auch die Ammoniak-Entwiklung durch den Geruch wahrnehmen. Wird zu dem Ammoniaksalz schwefelsaures Kupferoxyd gemischt und hierauf Aetzkali in groſsem Ueberschuſs, so bildet sich eine blau gefärbte Flüssigkeit. Das Kali scheidet nemlich das Ammoniak und das Kupferoxyd ab. Sind diese beiden Stoffe in Berührung, so entsteht das blaue Kupferoxyd - Ammoniak. Die einzelnen offizinellen Ammoniaksalze werde ich bei den verschiedenen Säuren abhandeln.

(Ueber das von Berzelius hypothetisch angenommene Ammonium - Metall später bei der allgemeinen Geschichte der Chlor-Metalle.)

Scheele, über Feuer und Luft, in dessen sämmtlichen Schriften §. 8 — 29.

Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie; I. 65.

Berzelius, über salpetrige und Salpetersäure; Gilb. Ann. XLVI. 131.

Gay-Lussac; sur la combinaison de l'azote avec l'oxigène. Ann. de Chim. I. 394.

Dulong, sur quelques combinaisons de l'azote avec l'oxigène. Ann. de Chim. II. 317.

Berthollet, Am. über die Bestandtheile des Ammoniaks. Gehl. neues Journ. VII. 184.

Chlor.

Chlorgas. Chlorin. Halogen. Oxydirte Salzsäure. — *Chlorium. Chlorina. Halogenium. Acidum muriaticum oxygenatum.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Körpers geschah durch Scheele im Jahr 1774. Berthollet stellte 1785 die Meinung auf, daſs das Chlor eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff sei, und nannte es daher oxydirte Salzsäure. Gay-Lussac und Thenard zeigten jedoch im Jahre 1809, daſs man aus reinem Chlor durchaus keinen Sauerstoff und überhaupt keinen andern Bestandtheil abscheiden könne, und daſs es folglich als ein Element angesehen werden müsse. Denselben Schluſs zog etwas später H. Davy aus eigenen Versuchen und gab dem Gase, von seiner grünlich gelben Farbe, die Benennung Chlor.

Natürliches Vorkommen. — Man trifft das Chlor sehr häufig in der Natur, aber nie im reinen isolirten Zustande. Meistens findet es sich in Verbindung mit Metallen in den Chlor-Metallen. Die häufigsten derselben sind: Chlor-Natrium (Kochsalz), theils, als sogenanntes Steinsalz, theils im Wasser gelöst in den Salzsoolen und in fast jedem Wasser. Chlor-Calcium, Chlor-Magnesium, diese beiden Verbindungen besonders als Begleiter des Kochsalzes. Chlor-Kalium, in den meisten Pflanzen. Die seltenern Chlor-Metalle in der Natur sind: Chlor-Alumium, Chlor-Blei, Kupfer, Queksilber und Silber. Ein ferneres Vorkommen des Chlors ist das in

Verbindung mit Wasserstoff als Salzsäure in dem Wasser aus Vulkanen und in ihren Dämpfen; dann als salzsaures Ammoniak.

Bereitung. — Ein gepulvertes Gemeng von 2 Theilen trokenem, zerknistertem Chlor-Natrium (Kochsalz) und 1 Theil Manganhyperoxyd (Weichmanganerz, Braunstein) wird in eine Retorte gebracht, so dafs diese höchstens zum vierten Theil damit gefüllt ist. Man übergiefst dieses Gemeng mit 3 Theilen gemeiner Schwefelsäure, welche vorher mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt wurde. Man kittet eine Gasentwiklungsröhre an und erhitzt Anfangs gelinde, nach und nach stärker. Das sich entwikelnde Chlor-Gas mufs über möglichst warmem Wasser aufgefafst werden. Man kann es nicht ohne Verlust über kaltem Wasser aufsammeln, weil es sich ziemlich leicht darin löst, und nicht über Queksilber, weil es damit Chlor-Queksilber bildet. — Wenn das Kochsalz nicht verknisterst worden ist (durch Erhitzen in einer eisernen Pfanne), so steigt die Masse leicht über, zumal wenn noch gleich Anfangs stark erhitzt wurde. Bei der Darstellung des Chlors im Kleinen kann man jedoch auch gewöhnliches, nicht vorher getroknetes Kochsalz nehmen, vorausgesetzt, dafs man gehörig geräumige Gefässe anwendet.

Theorie. — Die Stoffe, welche man zur Chlor-Bereitung in Berührung setzt, sind: Chlor-Natrium, Wasser, aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, welches 1 Mischungsgewicht Mangan und 2 Mischungsgewichte Sauerstoff enthält. Durch die Wirkung der drei ersten Stoffe aufeinander erfolgt Zersetzung des Wassers. Der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Natrium des Chlor-Natriums zu Natriumoxyd und dieses mit einem Antheil Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd. Es ist nun aus dem Chlor-Natrium, Chlor und aus dem Wasser, Wasserstoff frei geworden, und diese vereinigen sich mit einander zu Chlorwasserstoff, zu sogenannter Salzsäure. Die Schwefelsäure, welche sich nicht

mit dem neugebildeten Natriumoxyd verband, wirkt zersetzend auf das Mangan-Hyperoxyd, ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Sauerstoff-Bereitung. Sie scheidet nemlich, da sie sich nicht mit dem Mangan-Hyperoxyd vereinigen kann, ein Mischungsgewicht Sauerstoff aus, so dafs Manganoxydul entsteht, mit welchem dieser zweite Antheil Schwefelsäure endlich schwefelsaures Manganoxydul bildet. Der hiedurch frei gewordene Sauerstoff kömmt nun im Momente der Entstehung in Berührung mit der ebenfalls wirklich entstehenden Chlor-Wasserstoffsäure (Salzsäure). Er verbindet sich mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser, wodurch das Chlor im gasförmigen Zustande abgeschieden wird. Die Produkte der Operation sind also: Wasser, schwefelsaures Natriumoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, welche in der Retorte zurükgeblieben, und Chlorgas. Die oben angegebenen Verhältnisse von Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein sind die gewöhnlichen, um einerseits Salzsäure, andererseits Sauerstoff zu bilden, so dafs durch die Wirkung dieser letztern Körper aufeinander die gröfst mögliche Menge Chlor entstehen kann.

Im Grofsen stellt man das Chlorgas auch häufig dar durch Erhitzen von 3 Gewichtstheilen Braunstein mit 10 Theilen konzentrirter Salzsäure. Bei dieser Operation verbindet sich der Sauerstoff des Manganhyperoxyds mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser und das Chlor mit dem Mangan zu Chlor-Mangan. Wenn alles Chlor sich mit dem Mangan vereinigte, so würde doppelt Chlor-Mangan entstehen; allein das Mangan kann sich nur mit einem Antheil Chlor verbinden, der andere wird daher frei.

Eigenschaften. — Das Chlor ist bei der gewöhnlichen Temperatur und bei gewöhnlichem Druk der Luft gasförmig; durch starken Druk und bedeutende Erkältung kann es aber, ohne Wasser, tropfbar-flüssig werden. Das Chlorgas hat eine hellgelbe, etwas ins grünliche ziehende Farbe *)

---

*) Daher sein Name, von χλωρος.

und einen äufserst widerlichen, ganz eigenthümlichen Geruch. Sein spezifisches Gewicht beträgt nach Gay-Lussac und Thenard 2,47. — Es ist nicht fähig das Athmen zu unterhalten, wirkt vielmehr höchst nachtheilig und als ätzendes Gift auf die Lungen. In kleinen Quantitäten geathmet bringt es Beengung auf der Brust hervor und in gröfsern Mengen Husten, Erstikungszufälle, selbst Lungenentzündung, Blutspeien und als Folge davon Schwindsucht und Tod. Die besten Gegenmittel sind: das Einathmen von Schwefelwasserstoffgas, mit Luft gemengt, oder nach Kastner das Athmen von Weingeistdämpfen. Diese Stoffe geben an das Chlor, Wassserstoff ab und verwandeln es in Salzsäure. Um die schädliche Wirkung dieser letztern zu mäfsigen, läfst man dann noch etwas Ammoniak einathmen. — Das Chlor unterhält die Verbrennung vieler Körper, nemlich solcher, zu denen es grofse Verwandtschaft besitzt. Es ist schon oben erwähnt worden, dafs der Phosphor und mehrere Metalle Kalium, Antimon, Kupfer u. a. in Chlorgas verbrennen, indem sie sich mit demselben verbinden. Kohle und organische, Kohlenstoff haltige Körper, z. B. gewöhnliche Kerzen brennen nicht oder äufserst matt in Chlor, wegen der geringen Verwandtschaft desselben zum Kohlenstoff. Das Chlorgas ist nicht selbst brennbar.

Wärme, Licht und Electricität äufsern keine Wirkung auf Chlor. Auch durch die Einwirkung der Elemente und der zusammengesetzten Körper läfst sich kein anderer Stoff, namentlich kein Sauerstoff aus dem Chlor abscheiden. Es ist somit ein einfacher Körper.

Auf die organischen Substanzen wirkt das Chlor mit grofser Energie zersetzend ein. Es zieht aus ihnen den Wasserstoff an, und wird dadurch zu Chlorwasserstoff, zu Salzsäure. Besonders auffallend ist diese Wirkung, wenn man das Chlor mit einem organischen Farbstoff zusammenbringt. Rüttelt man z. B. Indigolösung mitChlorgas, so wird die blaue Flüssigkeit sogleich gelb oder braun gefärbt. Das Chlor entzieht nemlich dem Indigo seinen Wasserstoff, da-

durch wird dieser Farbstoff zersetzt; seine Elemente vereinigen sich in einem andern Verhältnifs und es entsteht eine neue, gelb oder braun gefärbte Substanz. Die verdünnte Indigo-Lösung (in rauchender Schwefelsäure) dient daher als Reagens auf Chlor. Die Gegenwart von Chlor und Chlorverbindungen kann ferner durch salpetersaures Silber bestimmt werden, welches damit einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber bildet, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Das Chlorgas kann sich mit Wasser zu Chlor-Hydrat vereinigen. Dieses bildet sich, wenn man eine mit Chlorgas gefüllte Flasche mit wenig kaltem Wasser umrüttelt, und die Flüssigkeit einige Tage bei einer Temperatur von 0° ruhig stehen läfst. Man erhält auf diese Weise gelbe Nadeln, von 1,2 spezifischem Gewicht, welche sich bei 38° C. in Chlorgas und wafsriges Chlor zersetzen und nach Faraday aus 27,7 Chlor und 72,3 Wasser oder aus 1 Mischungsgewicht Chlor und 5 Mischungsgewichten Wasser bestehen.

Das Chlor kann sich ferner in Wasser auflösen, und zwar löst 1 Volum Wasser nach Dalton 2 Volume Chlorgas bei der gewöhnlichen Temperatur auf. Diese Lösung führt die Benennung:

Chlorwasser; wäfsrige oxydirte Salzsäure. *Aqua chlorata. Aqua oxymuriatica.*

Man bereitet das Chlorwasser ganz einfach dadurch, dafs man Chlorgas in eine zu ⅔ mit kaltem Wasser gefüllte Flasche strömen läfst, so lange dieses noch etwas aufnimmt. Wenn man keinen Verlust an Chlor erleiden will, so wird das Gas in zwei oder mehrere nach Art des Woulfischen Apparates miteinander in Berührung gesetzte Flaschen geleitet.

Das Chlorwasser ist eine hellgelbe Flüssigkeit von starkem Chlorgeruch und widerlich herbem Geschmak. Am Lichte zersetzt es sich. Das Chlor zieht Wasserstoff aus dem Wasser an, bildet Salzsäure, und Sauerstoffgas wird frei. Man mufs daher das Chlorwasser an dunkeln Orten aufbewahren. In der Hitze scheidet sich das Chlorgas aus der

Lösung wieder ab. Das wäfsrige Chlor wirkt auf dieselbe Weise zersetzend auf organische Substanzen wie das Chlorgas.

Das Mischungsgewicht des Chlors ist: 22,1325.

Anwendung. — Das Chlor findet eine wichtige medizinische Anwendung theils als Gas, theils im wäfsrigen Zustande. Das Chlorgas gebraucht man vorzugsweise als Räucherungsmitel bei epidemischen, anstekenden Kranheiten und um üble Gerüche organischer Substanzen zu zerstören. Zu diesen Zwecken wird es auf die nemliche Art entwikelt, wie es oben beschrieben worden ist. Die Menge der anzuwendenden Materialien richtet sich natürlich nach der Gröfse des Lokals, in dem die Räucherung vorgenommen werden soll. Für grofse Säle, die sehr mit widerlichen oder schädlichen Dünsten überladen sind, kann man z. B. eine Mischung nehmen von 3 Unzen Schwefelsäure, 2 Unzen Kochsalz und 1 Unze Braunstein. Beim Räuchern in Krankenzimmern mufs man sich indessen hüten nicht zu viel Chlorgas zu verbreiten, wegen seiner schädlichen Wirkung auf die Respirationsorgane. Man geht einigemal mit der Mischung, die auf einer Gluthpfanne erhitzt wird, in dem Zimmer bei geschlossenen Fenstern und Thüren auf und ab und entfernt sich hierauf. Zeigt sich nach einer halben Viertelstunde noch ein Geruch nach Chlor, so ist Ueberschufs desselben da und nicht so bald eine neue Räucherung nöthig, im entgegengesetzten Falle aber wiederholt man dieselbe. Das Chlor zerstört die übeln Gerüche organischer Körper und die Anstekungstoffe (Miasmen), die ebenfalls organischer Natur sind, indem es den Wasserstoff aus denselben anzieht; also ganz analog wie bei seiner Wirkung auf Farbstoffe.

Das Chlorwasser wird ebenfalls medizinisch angewendet, bezonders äufserlich zum Auswaschen alter jauchiger Geschwüre, denen es wenigstens ihren höchst widerlichen Geruch benehmen kann. Soll es auch innerlich gegeben werden, so darf man es nicht mit organischen Arzneimitteln z. B. Syrup, zu gleicher Zeit verordnen, weil es durch An-

ziehung von Wasserstoff aus denselben zu Salzsäure wird. Pharmaceutisch benützt man das Chlor bisweilen zum Entfärben organischer Farbstoffe. Von seiner Anwendung im Chlorkalk wird später die Rede sein. (Sehr wichtige technische Anwendung des Chlors zum Bleichen.)

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Chlor in 4 Verhältnissen. Diese Verbindungen sind folgende:

Chloroxydul. Chlorige Säure, (Chloroxyd.) Chlorsäure. Oxy-Chlorsäure.

Die Progression des Sauerstoffs bei diesen Oxydationsstufen ist: 1. 3. 5. 6. Sie enthalten alle 2 Mischungsgewichte Chlor auf die angegebenen Quantitäten Sauerstoff. Keine dieser vier Verbindungen ist offizinell. Ich verweise daher rüksichtlich derselben auf die Lehrbücher der theoretischen Chemie.

Mit dem Wasserstoff bildet aber das Chlor eine medizinisch wichtige Verbindung, die

Salzsäure.

Chlorwasserstoffsäure. Hydrochlorsäure. Salzgeist. *Acidum muriaticum s. hydrochloricum. Spiritus salis acidus.*

Geschichte. — Die Salzsäure scheint von Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert entdekt worden zu sein. Glauber beschrieb 1652 ihre Bereitung aus Kochsalz und Schwefelsäure. Im reinen gasförmigen Zustand wurde sie zuerst, 1774 von Priestley erhalten. Die neuern Chemiker, welche die genauesten Untersuchungen über ihre Bestandtheile bekannt machten, sind besonders Gay-Lussac und Thenard, Davy und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Die Salzsäure findet sich nicht häufig in der Natur. Man trifft sie in den Dämpfen und einigen Mineralquellen der Vulkane; im salzsauren Ammoniak und im Magensaft des Menschen und mehrerer Thiere.

Bereitung. — Gleiche Gewichtstheile, Chlor-Natrium

(Kochsalz) und gemeine Schwefelsäure werden im gewöhnlichen Gasentwiklungs-Apparate gelinde erhitzt; das sich entwikelnde salzsaure Gas fängt man über Queksiber auf, weil es sich in Wasser sehr leicht löst.

T h e o r i e. — Es erfolgt Zersetzung des Wassers, das die Schwefelsäure und das Chlor-Natrium enthalten. Der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Natrium zu Natriumoxyd, und dieses mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd (Glaubersalz), welches in der Retorte zurükbleibt. Der Wasserstoff des Wassers geht mit dem Chlor des Chlor-Natriums in Verbindung zu Chlorwasserstoff, zu Salzsäure, welche in Ermanglung von Wasser gasförmig entweicht.

E i g e n s c h a f t e n. — Die Salzsäure ist ein farbloses Gas, welches im Moment, wo es mit der Luft in Berührung kömmt, weifse Dämpfe bildet. Diese Dämpfe erzeugen sich dadurch, dafs das Gas Wasser aus der Luft anzieht, sich verdichtet und hiedurch sichtbar wird. Durch starken Druk und Erkältung wird das salzsaure Gas tropfbar-flüssig. Es besitzt einen äufserst stechenden, sauren Geruch und einen sehr sauren, beifsenden Geschmak. Es röthet Lakmus stark. Sein spezifisches Gewicht ist 1,278 nach Biot und Gay-Lussac. Das salzsaure Gas wirkt als scharfes, ätzendes Gift auf die Lungen. Es ist weder fähig die Verbrennung zu unterhalten, noch selbst brennbar.

Durch anhaltendes Electrisiren läfst sich das salzsaure Gas theilweise zerlegen in Chlor und Wasserstoffgas. Mengt man es mit Sauerstoff und leitet den electrischen Funken ein, so bildet sich Wasser und Chlor. Mehrere Metalle scheiden theils in der Kälte (Kalium), theils bei erhöhter Temperatur aus dem salzsauren Gas den Wasserstoff ab und erzeugen Chlor-Metalle. Ein Gemeng von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoffgas dem Sonnenlichte ausgesetzt bildet (im Sommer) unter heftiger Explosion Salzsäure. Auch durch starke Erhitzung läfst sich die direkte Verbindung bewirken. Diese

Thatsachen zeigen, dafs die Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff bestehen müsse. Das Verhältnifs dieser Körper ist folgendes:

Bestandtheile. — Nach Gewichten in 100 : 97,25 Chlor, 2,75 Wasserstoff. Nach Volumen: 1 Vol. Chlor, 1 Vol. Wasserstoff. Nach Mischungsgewichten: 1 Mischungsgewicht Chlor, 1 Mischungsgewicht Wasserstoff. Das Mischungsgewicht der Salzsäure ist daher = 22,7569.

Das salzsaure Gas verbindet sich äufserst begierig mit Wasser. Nach Davy absorbirt 1 Vol. kaltes Wasser 480 Vol. salzsaures Gas, also nicht vollständig sein gleiches Gewicht.

Wäfsrige Salzsäure.

Man bereitet diese Verbindung, indem man salzsaures Gas, in zwei Flaschen leitet, wovon die erste nur sehr wenig Wasser enthält und die zweite, in welcher sich die reine wäfsrige Salzsäure bildet, zur Hälfte beiläufig mit Wasser gefüllt ist. Die Entwiklung des salzsauren Gases geschieht wie oben, nur mit dem Unterschiede, dafs man die Schwefelsäure mit $\frac{1}{3}$ oder höchstens $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Wasser verdünnt. Der Apparat ist ganz derselbe, wie zur Bereitung des wäfsrigen Ammoniaks. Wenn man auf 2 Pfunde Kochsalz in die erste Flasche 2 Unzen und in die zweite 22 Unzen Wasser bringt, so wird die Salzsäure gehörig konzentrirt. In der ersten Flasche wird das salzsaure Gas von Chloreisen und andern zufälligen Verunreinigungen des Kochsalzes und der Schwefelsäure befreit; es kömmt daher rein in der zweiten Flasche an. Das in der Retorte zurückbleibende Glaubersalz benützt man nach der später anzugebenden Weise.

Die technische Darstellung der Salzsäure unterscheidet sich von jener der Laboratorien nur durch den Apparat. (Man sehe das Nähere über denselben in den technischen Schriften.) Das salzsaure Gas wird gewöhnlich nur in ein

Gefäfs mit Wasser geleitet, daher ist die käufliche Salzsäure nicht vollkommen rein und gelb gefärbt.

Eigenschaften der wäfsrigen Salzsäure. — Sie ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch und äufserst scharfem, saurem Geschmak. Ihr spezifisches Gewicht beträgt im konzentrirtesten Zustande 1,21. Von diesem Konzentrationsgrade erhält man die Salzsäure, wenn das Wasser dem Gefrierpunkt nahe mit salzsaurem Gas gesättiget wird. Die in den Offizinen vorräthig gehaltene soll nur ein spezifisches Gewicht von 1,11—1,12 besitzen. Die konzentrirte Salzsäure raucht an der Luft; durch Verdünnung verliert sie diese Eigenschaft. Sie röthet die Lakmustinktur sehr stark. Bei ihrer Erhitzung verflüchtigt sich salzsaures Gas, bis die Säure auf einen gewissen Punkt verdünnt ist, dann destillirt sie unzersetzt über. Eine sehr verdünnte Salzsäure läfst sich durch Kochen konzentrirter erhalten, indem zuerst Wasser mit wenig Salzsäure verdampft.

Durch die Einwirkung der oxydirten Salzbasen, der Metalloxyde, wird die Salzsäure und die Basis zerlegt; es bildet sich ein Chlormetall und Wasser. Bringt man z. B. Eisenoxyd mit Salzsäure in Berührung, so vereinigt sich das Chlor der Säure mit dem Eisen zu Chloreisen, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds zu Wasser. Nur mit dem (nicht oxydirten) Ammoniak und mit den organischen Salzbasen bildet die Salzsäure Salze. Wir werden später sehen, dafs sich alle Wasserstoffsäuren auf analoge Weise verhalten.

Um die Gegenwart von Salzsäure darzuthun, bedient man sich derselben Reaction wie auf Chlor und Chlormetalle. Man gebraucht nemlich das salpetersaure Silber. Ein sehr gutes Reagens ist ferner salpetersaures Queksilberoxydul; es bringt einen weifsen Niederschlag von einfach Chlorqueksilber hervor.

Den Gehalt der wäfsrigen Salzsäure an salzsaurem Gas giebt folgende Tabelle von Edmund Day an:

Spez. Gew.	Prozente von salzsaurem Gas.
1,21	42,43.
1,20	40,80.
1,19	38,38.
1,18	36,36.
1,17	34,34.
1,16	32,32.
1,15	30,30.
1,14	28,28.
1,13	26,26.
1,12	24,24.
1,11	22,22.
1,10	20,20.
1,09	18,18.
1,08	16,16.
1,07	14,14.
1,06	12,12.
1,05	10,10.
1,04	8,08.
1,03	6,06.
1,02	4,04.
1,01	2,02.

Anwendung. — Die medizinische Anwendung der Salzsäure ist ziemlich untergeordnet, vorzüglich als adstringirendes tonisches Mittel in sehr verdünntem Zustande. Pharmaceutisch aber gebraucht man sie häufig zur Darstellung mehrerer Präparate und als Lösungsmittel.

Verunreinigungen. — Die nach der obigen Methode dargestellte Salzsäure ist frei von jeder Beimischung; die aus dem Handel aber ist immer unrein. Ihre gelbe Farbe rührt häufig von einem Gehalt an Chloreisen her, dessen Gegenwart, nach geschehenem Zusatz von Ammoniak nicht

ganz bis zur Neutralisirung der Säure, durch die später anzuführenden Prüfungsmittel auf Eisen, erkannt wird. Die gelbe Färbung der Salzsäure kann auch von einem Chlor oder Bromgehalt herkommen, dann wird sie beim Erhitzen farblos; oder endlich von zerstörten organischen Substanzen. — Eine allenfallsige Verunreinigung mit Schwefelsäure, durch sorglose Bereitung entstanden, zeigt sich durch den weifsen Niederschlag, welchen salpetersaurer Baryt in der verdünnten Säure bildet.

Als Anhang zur Geschichte der Salzsäure, will ich ein öfters gebrauchtes Gemeng derselben mit Salpetersäure abhandeln, das

Königswasser.

Salpeter-Salzsäure. Goldscheidewasser. *Aqua regia s. regis. Acidum nitro-muriaticum.*

Man bereitet diese Flüssigkeit gewöhnlich durch Mischen von 1 Theil Salpetersäure mit 2 — 3 Theilen Salzsäure. Schon in der Kälte fangen die beiden Säuren auf einander zu wirken an. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und man beobachtet einen Chlorgeruch und Bildung von salpetrigsauren Dämpfen. Wird das Gemisch erhitzt, so färbt es sich braunroth, und es entwikelt sich Chlorgas und salpetrige Säure in reichlicher Quantität. Die Theorie dieser Erscheinungen ist folgende: die Salpetersäure giebt einen Antheil Sauerstoff an den Wasserstoff der Salzsäure ab und bildet damit Wasser. So entsteht einerseits salpetrige Säure und andererseits Chlor. Die Bestandtheile des Königswassers sind also: Chlor, salpetrige Säure, Wasser und noch etwas unzersetzte Selpetersäure und Salzsäure. Das Königswasser ist folglich ein blofses Gemeng, keine chemische Verbindung; es scheint daher besser ihm seinen alten Trivialnamen zu lassen, statt der neuen die Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht richtig ausdrükenden Benennung, Salpeter-Salzsäure. Der Name Königswasser rührt daher, weil dieses Gemisch die Eigenschaft besitzt das Gold aufzulösen, das die Alten den König der Metalle nannten. —

Der Bestandtheil, welcher dem Königswasser diese auflösende Kraft ertheilt, ist das Chlor. Die Metalle lösen sich folglich darin als Chlormetalle, z. B. Gold, indem sich auflösliches Chlorgold bildet.

Man gebraucht das Königswasser in der Pharmacie zur Lösung des Goldes und Platins; dann zur Darstellung des Chlorantimons und zur Zersetzung einiger Schwefelmetalle.

Gehen wir nun, nachdem wir die Salzsäure kennen gelernt haben, zur Betrachtung ihrer offizinellen Verbindung mit Ammoniak über.

Salzsaures Ammoniak.

Salmiak. Chlor-Ammonium. *Ammonium muriaticum. Sal ammoniacum.*

Die Bereitung dieses Salzes geschieht nie im Kleinen in den Offzinen, sondern immer fabrikmäfsig. — Ehemals wurde es ausschliefslich aus Egypten bezogen, wo man dasselbe durch Sublimation des Rufses vom Kameelmist darstellte. In den europäischen Fabriken wird es nach verschiedenen Methoden gewonnen, wovon ich folgende erwähne:

Kohlensaures Ammoniak, durch trokne Destillation stikstoffhaltiger organischer Stoffe erhalten, wird in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, oder durch fein gepulverten schwefelsauren Kalk (Gips) filtrirt. Es entsteht schwefelsaures Ammoniak, das gelöst bleibt, und kohlensaures Eisenoxydul, oder, wenn Gips genommen wurde, kohlensaurer Kalk, welche den Bodensatz bilden. Die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks wird abgegossen, krystallisirt und das dadurch gereinigte schwefelsaure Ammoniak mit Chlor-Natrium (Kochsalz) gemengt der Sublimation unterworfen. (Man nennt Sublimation die Verflüchtigung eines Körpers und Verdichtung der Dämpfe im festen Zustand.) Im obern Theil des Gefässes legt sich salzsaures Ammoniak an, und am Grunde bleibt schwefelsaures Natron zurük, welches man wieder vortheilhaft benützen kann. Bei der Wirkung des schwefel-

sauren Ammoniaks auf das Chlor-Natrium erfolgt Zersetzung des Wassers dieser Stoffe. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure und der Sauerstoff mit dem Natrium zu Natriumoxyd. Mit diesem vereinigt sich endlich die Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks zu schwefelsaurem Natriumoxyd (Natron). Dadurch wird Ammoniak frei, welches mit der früher gebildeten Salzsäure, salzsaures Ammoniak erzeugt.

Man kann auch das salzsaure Ammoniak darstellen durch Neutralisirung von kohlensaurem Ammoniak mit Salzsäure, wobei Kohlensäure gasförmig entweicht und salzsaures Ammoniak direkt gebildet wird. Oder man versetzt Chlor-Calcium oder Chlor-Magnesium, aus den Mutterlaugen *) der Salzsoolen, mit kohlensaurem Ammoniak, wo sich unter Wasserzersetzung, analog der vorhin angegebenen Theorie, kohsensaurer Kalk oder kohlensaure Bittererde fällen, und salzsaures Ammoniak entsteht, das man durch Abdampfen zur Trokne und Sublimiren reinigt.

Eigenschaften. — Das salzsaure Ammoniak kömmt gewöhnlich im Handel in Form von weifsen, harten, auf dem Bruche krystallinischen Scheiben oder Kuchen vor; seltener in Zukerhüten oder Broden (Braunschweiger Salmiak). Es kann auch in regelmäfsigen Octaedern krystallisiren. Es ist geruchlos und von sehr stechendem, scharfen Geschmak. An der Luft verändert sich das salzsaure Ammoniak nicht, oder wird höchstens an sehr feuchter Luft etwas feucht. Bei erhöhter Temperatur verflüchtigt und sublimirt es sich unzersetzt. Der Salmiak löst sich in 2,72 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Wasser. In Alkohol löst er sich schwer auf; 100 Theile siedender absoluter Alkohol lösen nach Pfaff 2,8 Theile salzsaures Ammoniak. — Durch diese Eigenschaften und die Prüfungsmittel auf Ammoniak-Salze und die Reaction auf Salzsäure läfst sich die Gegenwart des salzsauren Ammoniaks leicht und bestimmt nachweisen.

---

*) Mutterlauge wird die beim Krystallisiren über den erhaltenen Krystallen befindliche Flüssigkeit genannt.

Bestandtheile: 50,86 Salzsäure, 31,95 Ammoniak, 17,19 Wasser; oder wasserfrei: 61,055 Salzäure, 38,945 Ammoniak. Berzelius. Nach Volumen: 1 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Ammoniak. — Ebenso nach Mischungsgewichten: 1 Mischungsgew. Salzsäure, 1 Mischungsgew. Ammoniak.

Anwendung. — Das salzsaure Ammoniak findet medizinische Anwendung als Reizmittel des Nervensystems und der Schleimhäute. Pharmaceutisch wird es zur Darstellung des Ammoniaks und der meisten Ammoniak-Präparate verwendet.

Verunreinigungen. — Der Salmiak ist öfters von brenzligem Oel, wenigstens stellenweise, schmutzig gelb gefärbt. Der in Form von Hüten in den Handel gebrachte enthält manchmal Chlor-Natrium oder schwefelsaures Natron, indem er nicht durch Sublimation davon gereinigt wurde. Bei der Erhitzung bleiben diese Stoffe zurük und werden dann durch ihre Reagentien erkannt. Bisweilen enthält das salzsaure Ammoniak Brom, dessen Gegenwart durch die später anzuführende Reaction auf Brom dargethan wird.

Die Verbindung des Chlors mit Stikstoff, welche sich besonders durch die Eigenschaft mit gröfster Heftigkeit zu detoniren auszeichnet, ist nicht offizinell.

Scheele, Opusc. physic. chemic. I. 249.

Berthollet, Mémoires de l'Accad. des sciences. 1785, und Crells chem. Annal. II. 450.

Gay-Lussac und Thenard, über die Salzsäure und oxygenirte Salzsäure, Gilb. Annal. XXXII. 16. XXXV. 8.

Davy, H., über die Salzsäure und oxygenirte Salzsäure, Schweigg. Journ. III. 79. 93. 95. 205. 256.

Berzelius, über Salzsäure und oxydirte Salzsäure, Gilb. Annal. XXXVII. 458. XXXVIII. 217. 227. XLII. 288. 299.

Faraday, über das Chlor-Hydrat, Schweigg. Journ. XXXVIII. 116. 301.

Berzelius, über die Zusammensetzung des salzsauren Ammoniaks. Gilb. Annal. XXXVII. 449. XXXVIII. 173.

Brom.

Dieses von Balard 1826 entdekte Element ist bis jetzt noch nicht offizinell geworden. Ich beschränke mich daher darauf, das Verfahren anzugeben, wie seine Gegenwart in Salzsoolen, in welchen es häufig vorkömmt, ausgemittelt werden kann, und die Charaktere des Broms im elementaren Zustande zu beschreiben. Ich glaube diefs darum nicht übergehen zu dürfen, weil die Salzwasser wirkliche Arzneimittel sind.

Das Brom findet sich in den Salzsoolen mit Metallen vereinigt, besonders als Brom-Magnesium. Die Menge dieser Verbindung ist meistens so gering, dafs die Soole selbst, entweder keine oder nur eine sehr schwache Brom-Reaction zeigt. Man untersucht daher die Mutterlauge des Salzwassers. Es wird zu derselben Chlorwasser gemischt, oder in die Flüssigkeit Chlorgas geleitet. Sie färbt sich lebhaft gelb, und bei geringem Brom-Gehalt zeigt sich wenigstens eine gelbe Zone. Diese Färbung entsteht dadurch, dafs das Chlor mit dem Metall der Brom-Verbindung sich vereinigt, z. B. mit dem Magnesium Chlor-Magnesium bildet, wodurch das Brom frei wird und sich in der Flüssigkeit auflöst. Rüttelt man nun diese Lösung mit Schwefel-Aether und läfst sie dann ruhig stehen, so schwimmt der Aether dunkel gelb oder bei reichlicherm Brom-Gehalt braunroth gefärbt auf der Flüssigkeit. Er enthält das Brom gelöst. — Soll dieses rein abgeschieden werden, so zieht man den Brom-Aether ab und rüttelt ihn so lange mit Aetzkali-Lösung bis die Flüssigkeit farblos ist. Man dampft diese zur Trokne ein; der Rükstand ist Brom-Kalium. Dieses wird mit ½ Theil Braunstein und 1 Theil Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt wurde, in einem Retörtchen mit Vorlage erhitzt. Das Brom wird, nach ganz analoger Theorie, wie das Chlor bei der Chlor-Bereitung, frei, und füllt die Gefässe mit braunrothen Dämpfen, welche sich in der Vorlage zu einer tropfbaren Flüssigkeit kondensiren.

Eigenschaften. — Das Brom ist bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, dunkel braunroth, von äufserst widrigem, dem Chlor etwas ähnlichem Geruch und scharfem Geschmak. Von diesem höchst unangenehmen Geruch hat es seinen Namen erhalten; von βρομός, Gestank. Sein spezifisches Gewicht ist 2,99. Bei — 19° bis — 20° gefriert es. Sein Siedepunkt liegt bei 45° C. nach Löwig. Es bildet braunrothe der salpetrigen Säure ähnliche Dämpfe, welche sehr schädlich auf die Respirationsorgane wirken. Das Brom zerstört organische Substanzen mit Energie, und auf ganz ähnliche Weise wie das Chlor, indem es den Wasserstoff aus ihnen anzieht und zu Hydrobromsäure wird. — Mit Wasser bildet es ein festes Hydrat, das wie jenes des Chlors aus 1 Mischungsgewicht Brom und 5 Mischungsgew. Wasser besteht. Das Brom ist endlich auch in Wasser löslich; 100 Theile Wasser nehmen nach Löwig bei 15° C. 3 Theile Brom auf. — Bisher ist es noch nicht gelungen das reine Brom zu zerlegen, namentlich aus ihm Chlor oder Jod abzuscheiden.

Das Mischungsgewicht des Broms ist nach Berzelius = 48,915.

Die Verbindungen des Broms mit den nichtmetallischen Elementen und Metallen zeigen die gröfste Analogie mit jenen des Chlors und Jods.

Jod.

Jodin. Jodine. — *Jodium. Jodina.*

Geschichte. — Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois entdekt. Die wichtigsten Untersuchungen über dasselbe und seine Verbindungen erhielten wir von Vauquelin, Davy, und ganz besonders von Gay-Lussac.

Natürliches Vorkommen. — Man trifft das Jod nicht häufig in der Natur, und nie im elementaren Zustande, sondern immer in Verbindung mit Metallen. Es kömmt nach Balard, wie es scheint als Jod-Kalium und Jod-Natrium, im Meerwasser vor. In eben diesen Verbindungen findet es sich bisweilen nach Fuchs im Steinsalz und nach mehreren Beob-

achtern in einigen Salzsoolen; selten aber in Schwefelwassern oder andern Mineralwassern. Als Jod-Silber fand es VAUQELIN in einem mexikanischen Silbererz, *Del Rio* als Jod-Queksilber in einem amerikanischen Mineral, und MENTZEL als Jod-Zink in schlesischen Zinkerzen. Im organischen Reiche trifft man das Jod etwas häufiger an, und zwar wieder als Jod-Kalium oder Natrium namentlich in vielen Seegewächsen, zumal Fucus-Arten, z. B. *Fucus vesiculosus*, *digitatus*, *sacharinus*, *membranaceus*, *siliquosus* u. a., dann in *Ulva umbilicalis*, *pavonia* und *Linza*, in Seeconferven, in Molusken, und im Badeschwamm. Endlich fand BRANDES Jod im vulkanischen Salmiak der Insel Lanzerotte.

Bereitung. — Aus der Asche der Seegewächse bereitet man im Grofsen das unreine kohlensaure Natron oder die sogenannte Soda des Handels. Bei der Abscheidung dieses Salzes bleibt eine Mutterlauge zurük, welche mehr oder weniger Jod-Natrium oder Kalium hält, und aus dieser wird das Jod gewonnen. Besonders reich an Jod-Metallen ist die Asche der Seegewächse an den Küsten der Normandie und Bretagne, und daher die Mutterlauge der daraus bereiteten sogenannten Varec-Soda. Das meiste Jod wird darum aus dieser gewonnen, und zwar nach folgendem Verfahren:

Die Mutterlauge des Varecs wird zur Trokne eingedampft, mit ½ Theil Braunstein und 1 Theil Schwefelsäure zuerst in offenen Gefässen gelinde erhitzt, um das Chlor und den Schwefel des Chlor und Schwefel-Natriums, die noch in jener Mutterlauge enthalten sind, wegzuschaffen. Sie verflüchtigen sich (durch Wasserzersetzung) als Salzsäure und Schwefelwasserstoffgas. Sind diese Nebenbestandtheile, so gut es ohne Jod Verlust möglich ist, weggeschafft, so bringt man das obige Gemisch in eine Retorte, die mit einer geräumigen Vorlage oder einem Glasballon in Verbindung steht, und erhitzt nun stärker. Die Gefässe füllen sich mit violetten Dämpfen von Jod an, welches sich bald in dunkel stahlgrauen Blättchen und Nadeln sublimirt. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliefspapier getroknet und hierauf einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die Theorie dieser Operation ist im Wesentlichen dieselbe, wie jene der Chlor-Bereitung. Durch analoge Zersetzungen, wie sich das Chlor aus dem Chlor-Natrium abscheidet, wird auch das Jod aus dem Jod-Natrium frei. Ich beziehe mich daher auf die bei der Darstellung des Chlors gegebene Erklärung.

Eigenschaften. — Das Jod ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, metallisch glänzend und von dunkelgrauer, dem Graphit oder Reifsblei ähnlicher Farbe. Es krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nadeln, oder auch in rhomboidalen Tafeln oder spitzen rhombischen Octaedern. Es ist sehr weich und zerreiblich, von eigenthümlichem, widrigem Geruch, der jedoch etwas jenem des Chlors und Broms ähnelt, und von sehr scharfem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt nach GAY-LUSSAC 4,948 bei 17°. — Das Jod schmilzt bei 107° und siedet bei 175 bis 180°. Seine Dämpfe besitzen eine ganz charakteristische, sehr schön violette Farbe. (Wegen dieser Farbe des Dampfes hat das Jod seinen Namen erhalten, von ἰωδης, veilchenblau.) — Das Jod ist nicht fähig die Electricität zu leiten.

In Wasser löst sich das Jod schwierig auf; 1 Theil bedarf nach GAY-LUSSAC 7000 Theile kaltes Wasser. Die Lösung ist braungelb. Viel leichter löst es sich in Weingeist zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit. Diese Auflösung in Weingeist, die Jod-Tinktur bereitet man zur medizinischen Anwendung durch Lösung von 48 Granen Jod in 1 Unze Alkohol von 36—40° des BEAUMÉschen Areometers. Beide Lösungen, in Wasser und Alkohol, verwandeln sich am Licht, besonders bei direkter Wirkung der Sonnenstrahlen, theilweise in Hydriodsäure und Jodsäure, indem das Jod, Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Lösungsmittel aufnimmt.

Auf die organischen Substanzen wirkt das Jod zersetzend, analog dem Chlor und Brom, doch mit viel geringerer Energie. Die Haut wird von Jod braun gefärbt; die Farbe verschwindet bald wieder an der Luft. — Eine besonders charakteristische Wirkung zeigt das Jod gegen Stärkmehl. Bringt man dieses,

am besten als Stärkekleister, mit festem Jod oder Jod-Lösung in Berührung, so entsteht eine schön dunkelblaue Färbung, indem sich Jod-Stärkmehl bildet. Die Farbe wird mehr violett oder karminroth, wenn Ueberschufs von Stärke zugegen ist, und besonders wenn man diese in Pulver-Form, nicht als Kleister anwendet. Das Stärkmehl dient, wegen dieser ganz eigenthümlichen Wirkung als Reagens auf Jod, und die Reaction ist so empfindlich, dafs nach STROMEYER $\frac{1}{450000}$ Jod durch Stärkmehl angezeigt wird. Damit diese Wirkung eintrete, mufs das Jod im freien, elementaren Zustande zugegen sein; in seinen chemischen Verbindungen reagirt es nicht auf Stärkmehl.

Die Verbindungen des Jods mit Metallen zeigen folgendes charakteristisches Verhalten: Setzt man zu dem Jod-Metall etwas mit Wasser verdünnte Salpetersäure, oder Chlorwasser, so bildet sich ein salpetersaures Salz oder ein Chlormetall und das Jod wird frei. Es färbt, je nach seiner Quantität, die Flüssigkeit gelb oder braun, oder bildet selbst einen braunen Bodensatz; bei Zusatz von Stärkmehl zu dieser Flüsigkeit zeigt sich dann die obige Reaction. Ist das Jod-Metall auflöslich, z. B. Jod-Kalium, so fällt es salpetersaures Bleioxyd citronengelb, als Jod-Blei; salpetersaures Wismuthoxyd dunkel schokolade-braun, Jod-Wismuth; salpetersaures Queksilberoxydul schmutzig grünlichgelb, einfach Jod-Queksilber; endlich doppelt Chlorqueksilber (Sublimat-Lösung) hell scharlachroth, doppelt Jod-Queksilber.

Das Mischungsgewicht des Jods ist nach BERZELIUS = 78,9154.

Anwendung. — Man wendet das Jod sehr häufig medizinisch an, als kräftiges Reizmittel des Lymph-Systems und gegen den Kropf. Es wird theils in der Jod-Tinktur benützt, theils in Verbindung mit Metallen, vorzüglich mit Kalium.

Verfälschungen. — Der immer noch ziemlich hohe Preis des Jods ist die Ursache, dafs man dasselbe im Handel bisweilen verfälscht antrifft. So hat man ihm Graphit

Braunstein oder Kohle beigemengt gefunden. Diese Verfälschungen lassen sich leicht dadurch entdeken, dafs man das verdächtige Jod sublimirt oder in Alkohol auflöst. Jene Stoffe bleiben zurük. Das Jod kömmt auch bisweilen mit Wasser befeuchtet in den Handel, um sein Gewicht zu vermehren. In diesem Falle hängt es sich beim Rütteln an die Wände eines Glases oder Fläschchens an, und giebt beim Erhitzen in einer Glasröhre Wasser aus. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs ein ganz geringer Wassergehalt nicht gerade eine Verfälschung des Jods anzeigt.

Der Sauerstoff verbindet sich, wie es scheint, in mehreren Verhältnissen mit dem Jod. Mit Bestimmtheit kennt man aber bis jetzt nur eine Verbindung, die Jodsäure, welche aus 2 Misch. Gew. Jod und 5 Misch. Gew. Sauerstoff besteht. — Sie ist nicht offizinell.

Die Verbindung des Jods mit dem Wasserstoff hat einiges Interesse für die Pharmacie; wir wollen sie daher kurz betrachten.

Hydriodsäure.

Jod-Wasserstoffsäure. — *Acidum hydriodicum.*

Diese von Clement entdekte und von Gay-Lussac genau untersuchte Säure, findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Man bringt in eine weite Glasröhre Jod, darauf nasses Glaspulver, und auf dieses kleine Stükchen Phosphor, hierauf wieder eine Schichte Jod, nasses Glaspulver, Phosphor u. s. f. Man kittet eine Gasentwiklungsröhre an, erhitzt und fängt das hydriodsaure Gas in leeren Cylindern auf, deren Oeffnung nach aufwärts gekehrt ist. Das hydriodsaure Gas treibt bald die atmosphärische Luft aus und nimmt den Raum des Gefässes ein. Die Hydriodsäure kann nicht über Wasser aufgefafst werden, weil sie sich darin sehr leicht löst, und nicht über Quecksilber, weil sie von demselben unter Bildung von Jod-Quecksilber und Abscheidung von Wasserstoff zersetzt wird.

Theorie. — Es erfolgt Zersetzung des Wassers, womit

man das Glaspulver benetzte. Der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Jod zu Jodwasserstoff oder Hydriodsäure und der Sauerstoff mit dem Phosphor zu phosphoriger Säure, welche in der Röhre zurükbleibt.

Eigenschaften. — Farbloses Gas, das an der Luft weifse Dämpfe bildet, von stechendem Geruch und saurem Geschmak, unfähig das Athmen und die Verbrennung zu unterhalten. Sein spez. Gewicht beträgt 4,4288. Mit Chlorgas in Berührung gebracht bildet das hydriodsaure Gas Salzsäure, und Jod wird frei unter Erzeugung von violetten Dämpfen. Viele Metalle, z. B. Kalium, Zink, Eisen, Quecksilber, zersetzen die Hydriodsäure, indem ein Jod-Metall entsteht und Wasserstoffgas sich ausscheidet. Diese Wirkungen des Chlors und der Metalle beweisen schon ihre Zusammensetzung.

Bestandtheile. — 100 Gewichtstheile enthalten: 99,2 Jod, 0,8 Wasserstoff; Gay-Lussac. — Nach Volumen besteht die Hydriodsäure aus 1 Vol. Jod-Dampf und 1 Vol. Wasserstoffgas. — Mach Misch. Gew. aus 1 Misch. Gew. Jod und 1 Misch. Gew. Wasserstoff.

Das hydriodsaure Gas verbindet sich sehr begierig mit Wasser und bildet damit die

Wäfsrige Hydriodsäure.

Bereitung. — In eine konzentrirte Auflösung des Jods in Weingeist, die mit etwas Wasser verdünnt wurde, leitet man so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, (dessen Bereitung später angegeben werden wird) bis die rothbraune Flüssigkeit farblos geworden ist unter Bildung eines weifsen Niederschlags von Schwefel. Man filtrirt um diesen Schwefel vollständig abzuscheiden durch doppelte Filter, und dampft die wasserhelle Flüssigkeit ein, bis zum spez. Gew. von 1,7, wobei der Weingeist und der überschüssige Schwefelwasserstoff sich verflüchtigen und die Hydriodsäure zurückbleibt.

Die konzentrirte wäfsrige Hydriodsäure ist eine farblose,

an der Luft dampfende Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch und sehr saurem scharfem Geschmak. Ihr spez. Gew. ist 1,7. Sie kocht bei 125 bis 128° und läfst sich unzersetzt überdestilliren. — An der Luft zersetzt sie sich theilweise, indem ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Atmosphäre Wasser bildet, und Jod hiedurch frei wird, welches die Flüssigkeit gelb oder braun färbt. Chlor und Salpetersäure scheiden, nach schon angegebener Theorie, ebenfalls aus der Hydriodsäure Jod ab, dessen Gegenwart dann durch die Reaction mit Stärkmehl bewiesen werden kann.

Die Hydriodsäure ist nicht fähig mit den Metalloxyden Salze zu bilden. Sie erzeugt, analog der Salzsäure, Jod-Metalle und Wasser. Nur mit Ammoniak und organischen Basen verbindet sie sich direkt.

Anwendung. — Man gebraucht die Hydriodsäure nur pharmaceutisch zur Darstellung von Jod-Kalium und zur Befreiung desselben von überschüssigem Kali.

Die Verbindungen des Jods mit Stikstoff, Chlor und Brom haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung.

Courtois, Clement und Desormes, Annal. de Chim. LXXXVIII. 304. Gilb. Annal. XLVIII. 367.

Davy, H., Schweigg. Journ. XI. 68. XIII. 112. XVI. 343.

Vauquelin, Annal. de Chim. XC. 239. — Schweigg. Journ. XIII. 394. XIV. 44.

Gay-Lussac, Annal. de Chim. LXXXVIII. 311. 319. XCI. 5. — Schweigg. Journ. XIII. 384. XIV. 35.

Fluor.

Dieses Element ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden. Man kann indessen doch mit Sicherheit auf seine Existenz schliefsen, aus den eigenthümlichen Verbindungen, welche es mit andern Körpern bildet.

Keine dieser Verbindungen ist offizinell.

Phosphor.

Phosphorus.

Geschichte. — Der Phosphor wurde 1669 von BRAND im Harne entdekt. Später stellten vorzüglich KUNKEL und BOYLE Untersuchungen über diesen Körper an. GAHN fand im Jahre 1769 den phosphorsauren Kalk in den Knochen, und hiedurch wurde SCHEELE auf die Darstellung des Phosphors aus Knochen geführt, statt der alten ekelhaften und langwierigen Bereitungsmethode aus dem Harn. Die neuern Chemiker endlich, welchen wir die wichtigsten und genauesten Arbeiten über den Phosphor und seine Verbindungen verdanken, sind besonders: THENARD, H. DAVY, VALENTIN ROSE, DULONG, BERZELIUS, HEINRICH ROSE und DUMAS.

Natürliches Vorkommen. — Man findet den Phosphor nur in Verbindung mit Sauerstoff, als Phosphorsäure in der Natur, und diese Säure nicht isolirt, sondern blofs in phosphorsauren Salzen. Die häufigsten dieser Salze sind: der zweidrittel phosphorsaure Kalk, welcher den Hauptbestandtheil der Knochen bildet und im Mineralreich als Apatit vorkömmt; das phosphorsaure Bleixoyd und das phosphorsaure Eisenoxyd, ebenfalls im Mineralreich. — Im organischen Reiche findet sich, aufser dem phosphorsauren Kalk der Knochen vorzüglich phosphorsaures Kali in vielen Pflanzen, phosphorsaures Ammoniak-Natron im Harne und phosphorsaure Ammoniak-Bittererde und phosphorsaurer Kalk in Harnsteinen. (Ob der Phosphor sich im elementaren Zustande im Gehirn finde, ist noch zweifelhaft; ebenso sein Vorkommen, als Phosphor-Wasserstoffgas in den Irrwischen).

Bereitung. — Die Bereitung des Phosphors geschieht gewöhnlich, und am besten aus dem phophorsauren Kalk der Knochen. Zu diesem Zweke werden zuerst die organischen Theile derselben, durch Glühen an der Luft zerstört. Die Hauptbestandtheile des weifsen oder graulichten Rükstandes sind nun zweidrittel phosphorsaurer Kalk und kohlensaurer Kalk. Dieser Rükstand, die sogenannte Knochenasche wird gepulvert und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Man mischt zu diesem unter beständigem

Umrühren 4 bis 5 Theile gemeine Schwefelsäure auf 6 Theile Knochenasche. Es entweicht kohlensaures Gas unter Aufbrausen, die Masse erhitzt sich und wird zu einem diken, steifen Brei. Man verdünnt diesen wieder mit Wasser und läfst das Ganze einige Tage unter öfterm Umrühren an einem warmen Orte stehen, damit die Schwefelsäure eine möglichst vollständige Zersetzung des phosphorsauren Kalks bewirke. Bevor wir weiter gehen, will ich die Theorie der bisherigen Operation erklären. Wenn man zur Knochenasche Schwefelsäure setzt, so verbindet sich ein Theil derselben mit dem Kalk des kohlensauren Kalks zu schwefelsaurem Kalk (Gips) und die Kohlensäure scheidet sich gasförmig aus. Ein anderer Theil Schwefelsäure wirkt auf den phosphorsauren Kalk, scheidet Phosphorsäure aus, und bildet eine neue Portion von schwefelsaurem Kalk. Dieses letzere Salz und der aus dem kohlensauren Kalk gebildete Gips ziehen sehr begierig Wasser an sich, daher das Erhärten der Masse. Die Erhitzung ist die Folge der auf bedeutender Verwandtschaftskraft beruhenden Verbindung. Die Schwefelsäure vermag nicht allen Kalk des phosphorsauren Kalk anzuziehen, die frei gewordene Phosphorsäure hindert diefs, nach dem Gesetze der chemischen Masse, so dafs sich saurer phosphorsaurer Kalk bildet, nicht aber vollkommen reine Phosphorsäure.

Dieser saure phosphorsaure Kalk, der in der Flüssigkeit gelöst ist, wird abfiltrirt und durch Eindampfen der Lösung bis fast zur Trokne von etwas mit aufgelöstem schwefelsaurem Kalk befreit. Man verdünnt die eingedampfte Masse mit wenig Wasser und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit, ziemlich reiner saurer phosphorsaurer Kalk, wird neuerdings zur Honigdike eingedampft, mit ¼ ihres Gewichtes Kohlenpulver gemengt, und durch Erhitzen bis fast zum Glühen von dem gröfsten Theil des Wassers und der allenfalls vorhandenen freien Schwefelsäure getrennt. In diesem Zustande verwendet man nun den Rükstand zur Phosphor-Bereitung.

Man bringt ihn zu diesem Zweke in eine sehr gut gebrannte irdene Retorte, und setzt diese in einen gut ziehenden mit

einer Kuppel versehenen Windofen, in einen sogenannten Reverberirofen. Man füllt die Retorte beiläufig zur Hälfte mit dem Gemeng, und kittet an ihren Hals eine kupferne Röhre an, die durch einen doppelt durchbohrten Korkstöpsel in eine Flasche mit Wasser hinabreicht. In der zweiten Oeffnung des Korks befindet sich eine gekrümmte Glasröhre deren äufseres Ende in ein Gefäfs mit Wasser taucht. (Fig. 5.) Man erhitzt zuerst gelinde, nach und nach aber bis zum heftigen Glühen, indem man auf den Dom des Ofens eine lange Zugröhre aufsetzt. Es verflüchtigt sich Phosphor, der sich in dem Wasser der kalt gehaltenen Flasche wieder verdichtet, und Phosphor-Wasserstoff und Kohlenoxydgas, welche durch die Glasröhre entweichen. Die Gasentwiklung dient zur Richtschnur der Operation; ist sie zu schwach, so wird die Hitze verstärkt. Das Phosphor-Wasserstoffgas entzündet sich so wie es mit der Luft in Berührung kömmt. Die Ausscheidung des Phosphors dauert immer mehrere Stunden. Wenn trotz der heftigsten Hitze, weder Phosphor noch Gase übergehen, ist die Operation beendigt. Um den erhaltenen Phosphor zu reinigen, wird er unter warmem Wasser geschmolzen, und ebenfalls unter Wasser durch Gemsleder, oder doppelt zusammen gelegte Leinwand geprefst. Die fremden Beimengungen bleiben zurük. Soll der Phosphor in Form von Stängelchen gebracht werden, wie man ihn gewöhnlich in den Offizinen findet, so wird er wie vorhin geschmolzen und in sehr langhalsige, unten mit Kork verschlossene Trichter ausgegossen, wo man ihn erkalten läfst.

Die Theorie dieses letztern Theils der Operation, der eigentlichen Phosphor-Bereitung, ist sehr einfach. Die Kohle wirkt zersetzend auf die freie Phosphorsäure des sauren phosphorsauren Kalks. Sie zieht den Sauerstoff derselben an, und wird zu Kohlenoxydgas, welches sich durch die Sicherheitsröhre entwikelt. Durch diese Anziehung des Sauerstoffs der Phosphorsäure wird der Phospbor im isolirten Zustande abgeschieden. Die Bildung des Phosphorwasserstoffgases erklärt sich durch die Zersetzung des Was-

sers, welches der saure phosphorsaure Kalk auch nach starker Erhitzung noch zurükhält. Der Wasserstoff dieses Wassers vereinigt sich mit einer Portion frei gewordenen Phosphors zu Phosphor-Wasserstoffgas und der Sauerstoff des Wassers mit einem Antheil Kohle zu einer neuen Quantität Kohlenoxydgas.

Eigenschaften. — Der Phosphor ist bei der gewöhnlicken Temperatur fest, weich und biegsam. In der Kälte, oder durch Beimischung von Schwefel wird er spröde. Fast immer kömmt er als eine derbe, nicht krystallinische Masse vor; unter günstigen Umständen, z. B. beim langsamen Erkalten grofser Quantitäten oder aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, in Aether u. s. w., kann er in regelmäfsigen Octaedern oder in Rhomben-Dodecaedern krystallisiren. Meistens ist der Phosphor gelblich gefärbt und durchscheinend. Wenn er öfters destillirt worden ist, wird er, nach Thenard, durch Schmelzen und schnelles Abkühlen schwarz, ohne dabei eine chemische Veränderung zu erleiden. Schmilzt man ihn neuerdings und läfst ihn dann langsam erkalten, so erhält er die gewöhnliche Farbe wieder. Der Phosphor ist geschmaklos und von eigenthümlichem, etwas knoblauchartigem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt 1,77. Er schmilzt bei 45 — 46° zu einer öligen Flüssigkeit, und siedet nach Heinrich bei 250°. Dem Sonnenlichte ausgesetzt färbt sich der Phosphor roth, auch wenn kein Sauerstoff, oder keine atmosphärische Luft zugegen ist. Die rothe Substanz, welche sich hiebei bildet, ist also kein Phosphoroxyd, wie man früher glaubte, sondern blofs in seinen physischen Eigenschaften veränderter Phosphor. Auch beim Schmelzen unter Wasser nimmt der Phosphor nicht selten eine röthliche Farbe an. Man kann ihn wieder weifs oder gelblich erhalten durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure, welche die rothe Substanz vorzugsweise zu Phosphorsäure oxydirt. An der atmosphärischen Luft leuchtet der Phosphor im Dunkeln, indem er Sauerstoff aus derselben aufnimmt. Auch das Rauchen des Phosphors an der Luft beruht auf einer Aufnahme von Sauerstoff; die Dämpfe

sind ein Gemeng von phosphoriger und Phosphorsäure. Wegen dieser Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft schon in der Kälte, mufs der Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden. Bei erhöhter Temperatur verbindet sich der Phosphor ungemein begierig mit dem Sauerstoff der Atmosphäre. Er verbrennt mit gröfster Lebhaftigkeit und mit glänzender Flamme unter Erzeugung von dichten weifsen Dämpfen von Phosphorsäure. Als Rükstand dieser Verbrennung bleibt eine dunkel rothe Kruste, die vorhin erwähnte, sogenannte rothe Phosphor-Substanz. Der Phosphor löst sich nicht in Wasser. Wenn man ihn längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, so bedekt er sich mit einem weifsen Ueberzug. Einige Chemiker halten diesen für ein Oxyd-Hydrat, andere für ein Phosphor-Hydrat; seine Natur ist noch nich tmit Bestimmtheit ausgemittelt. In Weingeist, Aether und Oelen ist der Phosphor etwas löslich. Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt er sich in Phosphorsäure.

Sein Misch. Gew. ist = 19,6155.

Anwendung. — Der Phosphor findet medizinische Anwendung theils in Substanz, theils in Lösung in Schwefeläther, als sehr kräftiges Reizmittel des Nervensystems und der Geschlechtsorgane. — In gröfsern Dosen, zu 5 — 10 Granen, ist er ein heftiges ätzendes Gift. — Pharmaceutisch gebraucht man ihn zur Darstellung von reiner Phosphorsäure.

Mit dem Sauerstoff bildet der Phosphor drei Verbindungen: unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Phosphorsäure. Die Progression in den Verhältnissen des Sauerstoffs ist: 1. 1½. 2½. (Eine vierte Verbindung, die Unterphosphorsäure aus 1 Phosphor und 2¼ Sauerstoff ist ohne Zweifel nur ein Gemeng von phosphoriger Säure und Phosphorsäure). Die phosphorige Säure hält nach H. Rose 2 Misch. Gew. Phosphor auf 1 Misch. Gew. Sauerstoff; die übrigen Verbindungen aber enthalten 1 M. G. Phosphor. — Nur die dritte dieser Verbindungen, die Phosphorsäure, ist offizinell.

Phosphorsäure.

Knochensäure. -- *Acidum phosphoricum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. Die Phosphorsäure scheint von Boyle am Ende des 17ten Jahrhunderts oder von Homberg 1712 entdekt worden zu sein. Sie wurde besonders von den neuern Chemikern, welche ich bei der Geschichte des Phosphors anführte, näher untersucht. Ihr natürliches Vorkommen in den phosphorsauren Salzen ist schon oben angegeben worden.

Bereitung. -- Die reine wasserfreie Phosphorsäure erhält man durch Verbrennen von Phosphor in trokner atmosphärischer Luft. — Man bringt auf ein Gefäſs mit metallischem Queksilber ein Schälchen mit Chlorcalcium, stürzt darüber eine Glasgloke und läſst das Ganze wenigstens eine Stunde stehen. Das Chlor-Calcium nimmt aus der Luft der Gloke das Wasser auf, troknet sie also aus. Ist dieſs geschehen, so verbrennt man auf einem flachen Gefäſs, einer Untertasse, Phosphor in der Gloke. Dieser zieht den Sauerstoff der Luft an und verwandelt sich dadurch in Phosphorsäure, welche, da sie kein Wasser findet, sich bald in Gestalt von weiſsen Floken an den Wänden der Gloke anlegt, und die Untertasse und das Queksilber mit einer lokern weiſsen Kruste überzieht.

Eigenschaften. — Die reine wasserfreie Phosphorsäure ist eine feste, weiſse, flokige Masse, ohne Geruch und von sehr saurem Geschmak. Sie röthet Lakmus stark. Die Phosphorsäure schmilzt nach Davy in der Rothglühhitze, und verflüchtigt sich in der Weiſsglühhitze. — Die Phosphorsäure zieht äuſserst begierig Wasser aus der Luft an und zerflieſst. Setzt man sie unmittelbar mit Wasser in Berührung, so verbindet sie sich damit unter Temperatur-Erhöhung, und bewirkt dadurch ein Zischen, wie wenn ein glühendes Metall in Wasser getaucht wird. — Durch die Wirkung der galvanischen Säule zerfällt die Phosphorsäure in Phosphor und Sauerstoff. Diese Thatsache, dann ihre Zersetzung durch Kohle bei der Bereitung und die direkte

Bildung aus Phosphor und Sauerstoff zeigen schon ihre Zusammensetzung.

Bestandtheile. — 100 Theile Phosphorsäure enthalten nach Berzelius: 44,05 Phosphor, 55,95 Sauerstoff. — 1 Misch. Gew. Phosphor, 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff; daher ist ihre stöchiometrische Zahl = 44,6155.

Phosphorsäure-Hydrat.

Verglaste Phosphorsäure. — *Acidum phosphoricum vitrificatum.*

Zur Darstellung dieser Verbindung der Phosphorsäure mit Wasser hat man mehrere Methoden, wovon ich folgende zwei anführe.

1. Erhitzung des Phosphors mit Salpetersäure. 3 Theile Phosphor werden in eine Retorte mit Vorlage, an deren Tubulus eine Sicherheitsröhre befestiget ist, gebracht und mit 20 Theilen verdünnter Salpetersäure von 20 Beaumé übergossen. Man erwärmt gelinde. Die Salpetersäure giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Phosphor ab, bildet damit Phosphorsäure, und verwandelt sich in Stikgas und Stikoxydgas, welches durch die Luft der Gefässe theilweise zu salpetriger Säure wird. Mit diesen Gasen wird etwas Phosphor verflüchtiget, daher die weifsen Dämpfe von Phosphorsäure in der Retorte. Die Einwirkung würde mit der gröfsten Heftigkeit erfolgen, wenn man die Salpetersäure konzentrirt nähme, oder die Flüssigkeit bis zum starken Kochen erhitzte. Werden aber die angegebenen Vorsichtsmafsregeln befolgt, so ist die Gasentwiklung nicht zu stürmisch und die Operation ohne alle Gefahr auszuführen. Nur möchte noch zu rathen sein, keine zu grofsen Quantitäten von Phosphor auf einmal anzuwenden, damit nicht bei allenfallsigem Springen der Retorte, wenn dadurch der Phosphor ins Feuer käme, die Verbrennung grofser Mengen desselben den Arbeiter beschädige. Es ist daher besser, die Oxydation des Phosphors nach und nach vorzunehmen, und wenn eine Portion in Phosphorsäure verwandelt ist, eine neue Quantität mit der ent-

sprechenden Menge verdünnter Salpetersäure in die Retorte einzutragen. Durch die Raschheit der Operation wird immer ein Theil Salpetersäure unzersetzt verflüchtigt, die sich wieder in der Vorlage sammelt. Man giefst von Zeit zu Zeit diese Salpetersäure auf den Phosphor in der Retorte zurük, was man das Cohobiren der Flüssigkeit nennt. — Wenn aller Phosphor gelöst, d. h. in Phosphorsäure verwandelt ist, giefst man die Flüssigkeit aus der Retorte in eine Abrauchschale und dampft sie dort zur Syrups-Consistenz ein, wodurch die noch zurükgebliebene Salpetersäure verflüchtigt wird. Soll das so bereitete Phosphorsäure-Hydrat im festen Zustande erhalten werden, so bringt man die rükständige Phosphorsäure in einen Platin-Tiegel und erhitzt, nachdem dieser sorgfältig bedekt wurde, bis zum schwachen Glühen. Man erhält die Säure einige Zeit bei dieser Temperatur, giefst dann die Masse aus, und bewahrt sie in luftdicht schliefsenden Gefässen. Beim Erkalten wird das Hydrat fest.

2. Bereitung der Phosphorsäure aus Knochen. Man verschafft sich zuerst sauren phosphorsauren Kalk aus Knochen, nach der Methode, welche bei der Bereitung des Phosphors ausführlich beschrieben wurde. Man kann, um die Zersetzung des zweidrittel phosphorsauren Kalks möglichst vollständig zu machen, noch etwas mehr Schwefelsäure nehmen, als oben angegeben wurde, nemlich auf 6 Theile Knochenasche 5 Theile gemeine Schwefelsäure, statt 4 Theile. Zu dem so bereiteten sauren phosphorsauren Kalk mischt man nun so lange kohlensaures Ammoniak, als noch Aufbrausen und ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. — Die freie Phosphorsäure wirkt auf einen Antheil des kohlensauren Ammoniaks, bildet phosphorsaures Ammoniak und treibt die Kohlensäure aus. Ein anderer Antheil kohlensaures Ammoniak zersetzt den phosphorsauren Kalk des sauren Salzes, so dafs sich eine neue Portion phosphorsaures Ammoniak bildet und kohlensaurer Kalk sich fällt. — Man filtrirt. Das gelöst gebliebene phosphorsaure Ammoniak läuft durch, der kohlensaure Kalk bleibt auf dem Filter.

Diese Lösung des phosphorsauren Ammoniaks wird nun zur Trokne eingedampft und endlich im Platin-Tiegel schwach geglüht. Das Ammoniak entweicht und die Phosphorsäure bleibt zurük. Die Phosphorsäure enthält zwar immer noch etwas Ammoniak; allein diese Beimischung schadet ihrer medizinischen oder pharmaceutischen Anwendung durchaus nichts.

(Ehemals bereitete man auch Phosphorsäure, indem man Phosphor allmählig in der Kälte sich an der Luft oxydiren liefs. Das so dargestellte Präparat enthält aber immer phosphorige Säure, welche noch durch Kochen mit Salpetersäure in Phosphorsäure umgewandelt werden mufs.)

Eigenschaften des Phosphorsäure-Hydrates. Farblose, glasartige Masse, ohne Geruch, von sehr saurem Geschmak. An der Luft zerfliefst diese Verbindung; sie löst sich daher äufserst leicht in Wasser und auch in Alkohol. Die konzentrirteste wäfsrige Lösung hat nach Suersen ein spez. Gew. von 2,0. Die in den Offizinen vorräthig gehaltene soll nur ein spez. Gew. von 1,125 — 1,135 besitzen. Die konzentrirte Lösung der Phosphorsäure bildet bisweilen Krystalle, welche höchst wahrscheinlich ein zweites Hydrat der Phosphorsäure sind mit gröfserm Wassergehalt. Das Phosphorsäure-Hydrat schmilzt leicht bei erhöhter Temperatur, und in starker Rothglühhitze verflüchtiget es sich. — Die Phosphorsäure läfst sich durch folgende Reactionen erkennen: Nachdem sie mit Ammoniak oder Kali neutralisirt ist, fällt sie salpetersaures Silberoxyd hellgelb, als phosphorsaures Silberoxyd und mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd bildet sie einen weifsen, sehr schwer in Essigsäure löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd. Diese Reactionen sind zwar für sich allein nicht vollkommen charakteristisch, aber in Verbindung mit den übrigen Eigenschaften der Phosphorsäure und in Vergleichung mit den Charakteren ähnlicher Säuren doch hinreichend, um die Gegenwart der Phosphorsäure darzuthun.

Das Phosphorsäure-Hydrat enthält in 100 Theilen nach Dulong: 79,4 wasserfreie Phosphorsäure und 20,6 Wasser; oder 1 Misch. Gew. Säure und 1 M. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht die (verdünnte) Phosphorsäure medizinisch bisweilen gegen Knochenkrankheiten, und pharmaceutisch zur Bereitung des phosphorsauren Natrons. Sie hat ferner medizinische Wichtigkeit als Bestandtheil der Knochen, einiger Salze thierischer Flüssigkeiten und mancher Harnsteine.

Verunreinigungen. — Mit Salpetersäure, wenn die Phosphorsäure nicht gehörig eingedampft wurde. Sie liefert dann bei der Destillation Salpetersäure, welche an den früher angeführten Charakteren erkannt wird. — Mit Schwefelsäure, wenn sie nicht sorgfältig genug nach der zweiten Methode dargestellt wurde. Die verdünnte Lösung der Phosphorsäure bewirkt dann mit salpetersaurem Baryt einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. — Die gleichgültige Beimischung von etwas Ammoniak zeigt Aetzkali, durch die Entwiklung des Ammoniaks an. — Allenfallsige Verunreinigungen mit Thonerde oder Kieselerde, wenn die Phosphorsäure statt im Platin-Tiegel in hefsischen oder Porzellan-Tiegeln geschmolzen wurde, werden durch die, später anzuführenden, Prüfungsmittel auf jene Stoffe erkannt.

Die Phosphorsäure hat die merkwürdige Eigenschaft, durch Glühen mehrere ihrer Charaktere zu verändern, ohne dafs sie dabei eine Aenderung in ihrer Mischung erleidet. Diese durch Hitze veränderte Säure ist besonders von Gay-Lussac, Clark und Stromeyer untersucht und Pyrophosphorsäure genannt worden. Ich will einige der Haupteigenschaften derselben anführen, da diese interessanten Thatsachen eine offizinelle Substanz betreffen.

Die Pyrophosphorsäure bildet sich bei der Verbrennung von Phosphor in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft und beim Glühen des Phosphorsäure-Hydrates. Dieses letztere zeigt aber die Charaktere der Pyrophosphorsäure nur dann, wenn es ganz frisch geglüht ist. Ist das Hydrat einige Zeit an der Luft gelegen, oder seit ein Paar Tagen in Wasser aufgelöst, so verhält es sich wieder, wie die gewöhnliche Phosphorsäure. Dasselbe Verhalten zeigt auch

die gelöste wasserfreie Säure. — Die pyrophosphorsauren Salze können durch unmittelbare Verbindung der Pyrophosphorsäure mit den Basen oder durch Glühen der phosphorsauren Salze gewonnen werden.

Die Pyrophosphorsäure unterscheidet sich durch folgende Haupteigenschaften von der Phosphorsäure:

Das Eiweifs wird von Phosphorsäure nicht gefällt; die Pyrophosphorsäure aber fällt es.

Salpetersaures Silber wird von phosphorsaurem Natron gelb gefällt, von pyrophosphorsaurem weifs. — Das phosphorsaure Silberoxyd hat ein spez. Gewicht von 7,321, das pyrophosphorsaure nur von 5,306. — Das phosphorsaure Silberoxyd ist strengflüssig, das pyrophosphorsaure schmilzt sehr leicht.

Die Niederschläge, welche das phosphorsaure Natron in den Lösungen der Metallsalze bewirkt, sind meistens unlöslich in Ueberschufs von phosphorsaurem Natron. Die analogen Niederschläge des pyrophosphorsauren Natrons hingegen lösen sich im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht auf, indem sich auflösliche Doppelsalze bilden.

Die Sättigungs-Capacität der Pyrophosphorsäure ist verschieden von jener der Phosphorsäure. Stromeyer fand das pyrophosphorsaure Silberoxyd zusammengesetzt aus: 100 Pyrophosphorsäure und 306,338 Silberoxyd; das phosphorsaure Silberoxyd aber aus: 100 Phosphorsäure und 504,412 Silberoxyd. Die Sättigungs-Capacität der Phosphorsäure ist also gröfser als die der Pyrophosphorsäure. Darum enthält auch geglühtes phosphorsaures Natron Ueberschufs an Natron und reagirt alkalisch.

Die Phosphorsäure und die Pyrophosphorsäure haben nach Stromeyer ganz dieselbe Zusammensetzung. Der Unterschied in ihren Eigenschaften kann also nur in einer verschiedenen physischen Beschaffenheit, in einer andern gegenseitigen Stellung ihrer Atome gesucht werden. — Diese merkwürdige Thatsache, dafs eine Verschiedenheit in den physischen Charakteren, in der inneren Struktur, auch Veränderungen in den chemischen Eigenschaften zur Folge

haben könne, steht nicht ganz isolirt. Wir werden einige analoge Fälle bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff kennen lernen.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung.

Mit dem Stikstoff und Fluor hat man den Phosphor bis jetzt noch nicht vereinigt.

Kunkel v. Löwenstern, Laboratorium chymicum. Hamburg und Leipzig. 1716. S. 660 u. f.

Markgraf; Miscellanea berolinensia. 1740. III. 249. u. Mémoires de l'academie de Berlin. 1746. 289.

Scheele, physische und chemische Werke. II. 17.

Thenard, über den Phosphor, Annal. de Chim. LXXXI. 109. LXXXV. 326. Auch in Gilb. Annal. XLIV. 341. XLVI. 270.

Davy, H., zerlegende Versuche über den Phosphor. Schweigg. Journ. I. 481.

Gay-Lussac und Thenard, Recherches physico-chimiques. I. 187. Schweigg. Journ. I. 488.

Rose, Val., Gehl. neues Journ. II. 309.

Dulong, Annal. de Chim. II, 141. Schweigg. Journ. XVIII. 164.

Davy, H., Schweigg. Journ. XXX. 294.

Berzelius, Gilb. Annal. LIII. 393. LIV. 31. — Annal. de Chim. X. 278.

Stromeyer, über Pyrophosphorsäure, Schweigg. Jahrb. LVIII. 123. — Ferner: Clark, Poggend. Annal. XVI. 509. 609. —

Gay-Lussac, Annal. de Chim. XLI. 331. und Schweigg. Jahrbuch. LVII. 240.

Schwefel.

Sulphur.

Natürliches Vorkommen. — Dieses schon den alten Völkern bekannte Element findet sich in der Natur im gediegenen Zustande, d. h. isolirt, als Schwefel; ferner in Verbindung mit Sauerstoff, als schweflige Säure in den Däm-

pfen der Vulkane und in vulkanischen Mineralwassern; als Schwefelsäure ebenfalls in vulkanischen Wassern, z. B. in dem aus einem Vulkan entspringenden *Rio vinagre* in Amerika; dann in vielen schwefelsauren Salzen, wovon ich nur einige der häufigsten nenne: schwefelsaurer Kalk (Gips) ganze Gebirgsmassen bildend, schwefelsaurer Baryt (Schwerspath), schwefelsaures Natron (Glaubersalz), schwefelsaure Bittererde (Bittersalz), diese beiden in Mineralquellen und im Meerwasser, schwefelsaures Kali, in den meisten Pflanzen, schwefelsaures Thonerde-Kali im natürlichen Alaun und Alaunstein, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w. — Ein anderes häufiges Vorkommen des Schwefels ist das als Hydrothionsäure in den Schwefelwassern; ferner findet er sich in den Schwefelmetallen, sehr häufig, besonders als Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelzink, Schwefelquecksilber. — Endlich enthalten auch einige ätherische Pflanzenöle und das thierische Eiweifs Schwefel, ob als solchen oder als Hydrothionsäure ist noch nicht ganz bestimmt ausgemittelt.

Bereitung. — Da die Gewinnung des Schwefels gewöhnlich keine pharmaceutische, sondern fast immer eine technische Operation ist, so kann ich mich füglich bei der Beschreibung derselben auf das Wesentliche beschränken, ohne in genauere Details einzugehen. Die Bereitung des Schwefels im Grofsen geschieht entweder aus dem natürlich vorkommenden gediegenen Schwefel, oder aus dem doppelt Schwefeleisen (Schwefelkies).

Bereitung aus dem gediegenen Schwefel. — Nachdem der Schwefel durch Pochen (Zerstofsen) von einem grofsen Theil der Gebirgsart mechanisch getrennt ist, wird er in irdenen mit Röhren versehenen Töpfen oder Tiegeln, wovon 10—12 in einem Ofen (Galeerenofen) stehen, der Sublimation unterworfen. Der verflüchtigte Schwefel schmilzt bei seiner Kondensation und fliefst in hölzerne, mit Wasser gefüllte Züber, wo er erstarrt. Nach dieser ersten Operation ist

der Schwefel noch unrein. Um ihn von den fremden erdigen Beimengungen zu reinigen, wird er entweder blofs in bedekten gufseisernen Kesseln geschmolzen, und wenn die erdigen Theile sich zu Boden gesetzt haben, abgeschöpft, oder aber neuerdings sublimirt, und wohl am zwekmäfsigsten in dem von Michel in Marseille angegebenen Apparate. Ich entlehne die Beschreibung desselben dem Handbuch der technischen Chemie von Dumas. Der Apparat von Michel besteht aus einem Metallkessel, welcher als Retorte und einer grofsen Kammer, welche als Rezipient dient. Der Metallkessel (Fig. 6. a.) mufs 3 Centimeter Dike haben und 700 -- 800 Kilogramm Schwefel fassen können. Er wird gegewöhnlich mit 5 bis 600 Kilogramm gefüllt. Der Kessel ruht fest über einem Ofen, dessen Feuerraum bei b, und dessen Aschenloch bei c ist. Ueber dem Kessel bildet das Bakstein-Mauerwerk einen Kanal, der den Hals einer Retorte nachahmt. Vorn ist dieser Kanal mit einer diken eisernen Thüre d. versehen, welche dazu dient, den Rükstand aus dem Kessel nehmen und ihn mit frischem Schwefel füllen zu können. Der aus dem Kessel, bei der Erhitzung desselben, ausströmende Schwefeldampf dringt durch den Kanal e. in die Kammer f., an deren Wänden er sich als feines Pulver, sublimirter Schwefel oder sogenannte Schwefelblumen (*Sulphur sublimatum*, *Flores sulphuris*) anhängt. Die Kammer ist mit einem Ventil von Eisenblech g. versehen, wodurch das, bei einer allenfallsigen Enzündung des Schwefels in zu grofser Menge gebildete schwefligsaure Gas Ausgang findet. — Mit diesem Apparate kann man nun, je nach dem Bedürfnifs des Handels, bald Schwefelblumen, bald gewöhnlichen sogenannten Stangenschwefel erhalten. Verflüchtigt man wenig Schwefel, und werden die Wände der Kammer kühl gehalten, so bilden sich vorzugsweise Schwefelblumen; wird aber viel Schwefel verflüchtigt und hält man die Wände warm, so schmilzt der Anfangs sublimirte Schwefel und sammelt sich am Boden der Kammer. Um ihn abzulassen, stöfst man vermittelst der eisernen Stange h. den gufseisernen

Stöpsel i, aus der Oeffnung nach einwärts. Der Schwefel fliefst dann durch die eiserne, durch glühende Kohlen erhitzte, Rinne l. ab. Man giefst ihn endlich in benetzte hölzerne Röhren, wo er beim Erkalten die Gestalt von Stangen annimmt, und daher unter dem Namen Stangenschwefel (*Sulphur citrinum*) in den Handel kömmt. Den Schwefelblumen hängt in dem Zustande, wie sie aus der Kammer kommen, immer mehr oder weniger schweflige Säure an. Sie müssen davon befreit werden durch Auswaschen mit Wasser, in welchem sich die Säure leicht auflöst. (*Flores sulphuris loti.*)

Bereitung aus dem Schwefelkies. -- Dieses Mineral, doppelt Schwefeleisen, giebt bei der Glühhitze einen Antheil Schwefel ab, und wird zu einfach Schwefeleisen. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zur Gewinnung des Schwefels. Man bringt das zerstofsene Schwefelmetall in irdene Röhren oder Retorten, deren vorderes offenes Ende mit einem Wasser enthaltenden Gefässe in Verbindung steht. Viele dieser Röhren werden gleichzeitig in den sogenannten Schwefel Treiböfen erhitzt. Der Rükstand in den Gefässen, der Schwefel-Abbrand, einfach Schwefeleisen, wird auf Eisen oder Eisenvitriol benützt, und der im Wasser kondensirte Tropfschwefel der Reinigung in den Läuteröfen unterworfen. Diese Reinigung ist, um kurz zu sein, nichts anderes als eine wiederholte Sublimation, bei welcher man, analog der Gewinnung des gediegen Schwefels, entweder Stangenschwefel erhalten kann, oder Schwefelblumen, wenn die Schwefeldämpfe in eine kalte Kammer geleitet werden.

Statt des Schwefelkieses gebraucht man in England auch das Kupferkies zur Schwefelbereitung.

Bei der Reinigung des Schwefels bleibt ein grauer erdiger, mit noch etwas Schwefel gemengter Rükstand. Dieser wird in Kegelform und mit Streifen von Schwefel bestrichen unter dem Namen Rofsschwefel (*Sulphur caballinum*) in den Handel gebracht. Zur medizinischen Anwendung ist

dieser unreine Schwefel, wie kaum bemerkt zu werden braucht, ganz untauglich.

Endlich bleibt mir noch übrig von der Bereitung des Schwefels in den Offizinen, als gefällter Schwefel oder Schwefelmilch (*Sulphur praecipitatum. Lac sulphuris*) zu sprechen. Man gewinnt dieses Präparat durch Zersetzung des dreifach Schwefel-Kaliums oder Schwefel-Calciums mit Salzsäure. Man löst das erste dieser Schwefelmetalle (deren Bereitung später vorkommen wird), in 8 Theilen Wasser auf, oder verdünnt die dunkel gelbrothe Lösung des Schwefel-Calciums mit 6 — 8 Theilen Wasser, filtrirt und setzt zu dieser Flüssigkeit so lange käufliche wäfsrige Salzsäure unter Umrühren, als noch ein weifser Niederschlag erfolgt. Die Operation mufs im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, damit das sich in reichlicher Menge entwikelnde Schwefelwasserstoffgas der Gesundheit nicht schädlich werde. Der weifse Niederschlag, fein zertheilter Schwefel, wird durch Abgiefsen und Filtriren getrennt, ausgewaschen und getroknet. — Bei der Wirkung der Salzsäure auf Schwefel-Kalium oder Schwefel-Calcium verbindet sich das Chlor der Säure mit den Metallen zu Chlor-Kalium oder Chlor-Calcium, welche sich lösen, und der Schwefel wird frei. Ein Theil desselben vereinigt sich mit dem Wasserstoff der zersetzten Salzsäure zu Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht; ein anderer Theil fällt sich, ohne eine weitere Verbindung eingegangen zu haben. Wenn man den gefällten Schwefel aus Schwefel-Kalium bereitet, kann zu seiner Abscheidung auch verdünnte Schwefelsäure genommen werden. In diesem Falle erfolgt Zersetzung des Wassers; der Sauerstoff desselben bildet mit dem Kalium, Kaliumoxyd, und dieses mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kaliumoxyd, welches sich löst. Der frei gewordene Schwefel fällt sich theils, theils verbindet er sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Schwefelwasserstoffgas.

Eigenschaften. — Der Schwefel ist, wie jedermann weifs, ein fester Körper gewöhnlich von hellgelber Farbe.

Er kömmt im Handel in Form von $\frac{1}{2}$ — 2'' diken Stangen vor, welche häufig im Innern nadelförmige Krystalle zeigen, oder als ein sehr zartes hellgelbes Pulver (sublimirter Schwefel, Schwefelblumen), oder endlich als gelblich oder graulich weifses Pulver oder eine gleich gefärbte feste Masse (gefällter Schwefel). Die gewöhnliche Krystallform des Schwefels ist das Octaeder mit rhombischer Basis. Durch Schmelzung kann er jedoch, nach den interessanten Beobachtungen von Mitscherlich, in schiefen rhombischen Prismen krystallisiren, eine Form, die mit der vorigen unverträglich ist. — Der Schwefel ist geruch- und geschmaklos. Durch Reiben erhält er einen schwachen Geruch und wird negativ elektrisch. Sein spez. Gew. beträgt 1,99 — 2,087. Der Schwefel schmilzt bei 107° — 109° C. zu einer dünnflüssigen Masse. Bei 160° erhält er eine röthliche Farbe, und wird dikflüssig und zäh; zwischen 220° — 250° nimmt er noch eine zähere Beschaffenheit an, und wird braunroth; nahe dem Siedepunkt, der nach Dumas ungefähr bei 400° C. liegt, wird er wieder etwas flüssiger. Läfst man den dikflüssigen, zähen Schwefel erkalten, so erhält er wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit, und diese in um so höherm Grade, je näher er dem Schmelzpunkt kömmt, so dafs er kurz vor dem Erstarren ganz wäfsrig fliefst. Bei diesen sonderbaren, den Regeln der Ausdehnung durch Wärme widersprechenden Erscheinungen erleidet der Schwefel durchaus keine chemische Veränderung. Die braunrothe Farbe desselben, und die verschiedene Dichtigkeit ist also in einer besondern Stellung seiner Atome zu suchen. Der durch Erhitzen braunroth gefärbte Schwefel behält gewöhnlich beim Erkalten eine schmutzig graulich oder bräunlich gelbe Farbe, die sich öfters nach einigen Tagen wieder in hellgelb umwandelt, oft aber auch nicht mehr vollkommen verschwindet. Giefst man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser, so dafs er schnell abgekühlt wird, so nimmt er eine weiche zähe Beschaffenheit an, und wird erst nach einiger Zeit wieder fester. In diesem weichen Zustande läfst er sich zur Bereitung von Abdrüken verwenden. Bei 143° verflüchtigt sich der Schwefel in ora-

niengelben Dämpfen, welche sich wieder als Schwefelblumen sublimiren. In diesem Schwefeldampf verbrennen mehrere Metalle zu Schwefelmetallen. Erhitzt man den Schwefel an der atmosphärischen Luft bis zu 150° C., oder nähert man ihm einen flammenden Körper, so verbrennt er bekanntlich mit blauer Flamme und unter Bildung von stechenden, zum Husten reizenden Dämpfen, welche schweflige Säure sind. Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, aber etwas löslich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

Sein Misch. Gew. beträgt: 20,1165.

A n w e n d u n g. — Der Schwefel findet eine sehr ausgedehnte medizinische Anwendung als Reizmittel des Nervensystems, innerlich und äufserlich, besonders gegen chronische Hautkrankheiten, chronische Brustbeschwerden, Stockungen in den Unterleibsorganen und zur Beförderung der Transpiration bei rheumatischen und gichtischen Leiden. Auch pharmaceutisch wendet man ihn häufig an zur Darstellung mehrerer offizineller Präparate, besonders der Schwefelmetalle.

V e r u n r e i n i g u n g e n. — Die Schwefelblumen, wenn sie nicht ausgewaschen wurden, sind gewöhnlich mit etwas S c h w e f e l s ä u r e verunreinigt, indem nemlich die ihnen anhängende schweflige Säure aus der Luft Feuchtigkeit und dann Sauerstoff anzog. Solche Schwefelblumen liefern mit destillirtem Wasser umgerüttelt eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit salpetersaurem Baryt einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag bildet. — Eine zweite Verunreinigung der Schwefelblumen sowohl als des Stangenschwefels ist die mit S c h w e f e l a r s e n i k, wenn der Schwefel aus Arsenik haltigen Erzen dargestellt wurde. Diese Verunreinigung wäre sehr wichtig, wenn sie öfters vorkäme, allein man trifft sie sehr selten, weil der aus den Arsenikkiesen erhaltene Schwefel zum Gebrauche des Handels verworfen wird. Sollte man den Schwefel auf Arsenik prüfen wollen, so bedient man sich am einfachsten und zwekmäfsigsten des

Verfahrens von Geiger und Reimann. Der feinzertheilte Schwefel wird mit Aetzammoniak gerüttelt und digerirt. Dieses löst den Schwefelarsenik, wirkt aber nicht auf den Schwefel. Die filtrirte Lösung versetzt man mit Salzsäure; es bildet sich salzsaures Ammoniak und der Schwefelarsenik fällt sich, als gelber Niederschlag. Zeigt sich wegen zu geringer Menge von Schwefelarsenik keine deutliche Reaction, so dampft man die Flüssigkeit bis fast zur Trokne ein, nimmt den Rükstand wieder mit etwas Ammoniak auf und fällt diese neue konzentrirte Lösung mit Salzsäure.

Der gefällte Schwefel ist ebenfalls einigen Verunreinigungen, ja selbst Verfälschungen unterworfen. Abgesehen von den Verunreinigungen durch unvollständiges Auswaschen kann er schwefelsauren Kalk (Gips) enthalten, wenn er aus Schwefel-Calcium durch Schwefelsäure, statt durch Salzsäure gefällt wurde. Der aus dem Handel bezogene gefällte Schwefel kann Thonerde enthalten, wenn er durch Alaun statt durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde. Diese Beimengungen bleiben beim Verbrennen oder Verflüchtigen des Schwefels zurük. Auf dieselbe Weise läfst sich die Verfälschung des gefällten Schwefels durch Zusatz von Gips, Kreide, Bittererde, Thon u. dgl. erkennen. Eine Verfälschung mit Stärkmehl wird die Reaction mit Jod sogleich anzeigen.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind folgende:

Unterschweflige Säure .	1 Misch. Gew. Schwefel, 1 Misch. Gew. Sauerstoff.
Schweflige Säure .	1 Misch. Gew. Schwefel, 2 Misch. Gew. Sauerstoff.
Unter-Schwefelsäure .	1 Misch. Gew. Schwefel, 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff.
Schwefelsäure . .	1 Misch. Gew. Schwefel, 3 Misch. Gew. Sauerstoff.

Von diesen Verbindungen sind die 2te und die 4te offizinell.

Schweflige Säure.

Flüchtiger Schwefelgeist. — *Acidum sulphurosum. Spiritus sulphuris per campanam.*

Diese von Stahl zuerst unterschiedene, in neuern Zeiten von Priestley, Gay-Lussac und Berzelius genauer untersuchte Substanz, bildet sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft und kömmt natürlich in den Dämpfen der Vulkane vor.

Bereitung. — Man erhitzt im gewöhnlichen Gasentwiklungsapparate metallisches Queksilber mit gleichen Gewichtstheilen gemeiner, englischer Schwefelsäure bis zum Sieden der Flüssigkeit und bis der Rükstand in dem Gefässe troken ist. Das schwefligsaure Gas wird über Queksilber aufgefangen.

Theorie. — Die Schwefelsäure theilt sich in zwei Theile. Eine Portion giebt an das metallische Queksilber Sauerstoff ab, verwandelt es in Queksilberoxyd und wird dadurch zu einer niedrigern Oxydationsstufe des Schwefels zu schwefliger Säure. Der zweite Antheil Schwefelsäure bleibt unzersetzt und verbindet sich mit dem neu entstandenen Queksilberoxyd zu schwefelsaurem Queksilberoxyd, welches den Rükstand in dem Gefässe bildet.

Nach Berthier kann man auch schweflige Säure in reichlicher Menge entwikeln durch Erhitzen von 100 Theilen Braunstein mit 12 -- 14 Theilen Schwefelblumen. Es ist klar, dafs sich bei dieser Operation der Schwefel durch einen Theil Sauerstoff des Mangan-Hyperoxydes oxydirt.

Eigenschaften. -- Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas, das an der Luft durch Anziehung von Wasser weifse Dämpfe bildet. Dieses Gas ist nicht permanent elastisch; es kann durch Druk oder Erkältung tropfbar-flüssig werden. Ich werde weiter unten hierauf zurükkommen. Die schweflige Säure besitzt den bekannten stechenden Geruch des brennenden Schwefels und einen widerlich sauren Ge-

schmak. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs dieses Gas untauglich zum Athmen ist, sondern vielmehr eingeathmet sehr zum Husten reizt. Sein spez. Gew. beträgt 2,217 nach Berzelius. Es röthet Anfangs die Lakmustinktur, nach einiger Zeit aber entfärbt es dieselbe. Die schweflige Säure wirkt überhaupt entfärbend auf organische Farbstoffe, und zwar meistens indem sie sich damit verbindet, also nicht indem sie dieselben zerstört.

Das schwefligsaure Gas verbindet sich ziemlich begierig mit Wasser. Nach Th. v. Saussure absorbirt ein Volum Wasser bei 18° 44 Volume schweflige Säure. Man erhält die Verbindung durch directes Einleiten des Gases in kaltes Wasser. Die wäfsrige schweflige Säure ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruch des Gases und sehr saurem Geschmak. Ihr spez. Gew. ist im konzentrirtesten Zustande nach Berthollet 1,04. Beim Kochen oder Gefrieren entweicht alles Gas aus der Lösung. Die wäfsrige schweflige Säure zieht ziemlich rasch Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure.

Die direkte Bildung der schwefligen Säure durch Verbrennen von Schwefel in Sauerstoffgas zeigt schon, dafs sie aus diesen beiden Elementen bestehen müsse.

Bestandtheile. — 50 Schwefel, 50 Sauerstoff. — 1 Misch. Gew. Schwefel, 2 Misch. Gew. Sauerstoff. — Ihre stöchiometrische Zahl ist daher = 40,1165.

Anwendung. — Die schweflige Säure findet in Gasgestalt medizinische Anwendung gegen chronsiche Hautkrankheiten. Man läfst das durch Verbrennung des Schwefels gebildete Gas unmittelbar auf die Haut des entkleideten Kranken strömen.

Wasserfreie flüssige schweflige Säure.

Monge und Clouet zeigten zuerst, dafs die schweflige Säure ohne Wasser durch starken Druk tropfbar flüssig werden könne; diese Thatsache wurde näher von Faraday untersucht, und Bussy bewies, dafs die Verdichtung auch

durch Erkältung geschehe. Ich will nun das Verfahren beschreiben, welches die beiden letztern Chemiker zu dem genannten Zweke anwenden, und hieran gleich die Methode anschliefsen, die Gase überhaupt tropfbar-flüssig zu machen.

Faraday brachte in eine unten zugeschmolsene Glasröhre Queksilber und Schwefelsäure, bog sie dann, an der Lampe, oben um und schmolz auch das andere Ende zu. Das durch Erhitzen des Gemengs gebildete schwefligsaure Gas fand keinen Ausgang, die später entwikelten Portionen desselben drükten daher auf die ersten und verwandelten dadurch das Gas in eine tropfbare Flüssigkeit, die sich in dem gekrümmten Theil der Glasröhre, welche zur Beförderung der Condensation kalt gehalten wurde, ansammelte. Bei einer Temperatur von + 7° ist ein Druk von drei Atmosphären nothwendig, um das schwefligsaure Gas flüssig zu erhalten.

Auf ganz analoge Weise, nemlich durch Erhitzung des zur Gasentwiklung nöthigen Gemenges in einer gekrümmten zugeschmolzenen Glasröhre, gelang es Faraday auch noch andere Gase tropfbar flüssig zu machen, namentlich: Stikoxydul, Ammoniak, Chlor, Chloroxyd, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Cyan.

Um das schwefligsaure Gas durch Erkältung in den flüssigen Zustand überzuführen, verfuhr Bussy auf folgende Art: Das nach der gewöhnlichen Methode entwikelte Gas wurde zuerst, um es auszutroknen durch eine Chlor-Calcium enthaltende Röhre geleitet und aus dieser in eine Vorlage an deren Tubulus eine Sicherheitsröhre befestiget war, und die man mit einem Gemisch von 1 Theil Kochsalz und 2 Theilen Schnee oder gestofsenem Eis umgab. Die hiedurch bewirkte Erkältung, von — 18° bis — 20°, war hinreichend um die Condensation des Gases, hervorzubringen. Auf diesem Wege läfst sich die flüssige schweflige Säure ziemlich leicht erhalten, und dann zum Flüssigmachen anderer Gase benützen. Die wasserfreie flüssige Säure siedet nemlich schon bei — 10°, und bringt durch dieses leichte

Verdampfen einen sehr hohen Kältegrad hervor. Mischt man z. B. die Säure mit Wasser, so verflüchtigt sich ein Theil derselben sogleich, ein anderer sinkt wie ein schweres Oel zu Boden. Rührt man nun die Flüssigkeit um, so kocht die schweflige Säure und das Wasser gefriert. Wird die flüssige Säure auf Baumwolle getröpfelt, womit die Kugel eines Thermometers umwikelt ist, so gefriert das Queksilber durch die Verdampfung der schwefligen Säure. Durch diese Verdampfung fällt das Weingeist-Thermometer bis auf — 57°, und im luftleeren Raum bis auf — 68° C.

Will man nun Gase durch die wasserfreie flüssige schweflige Säure kondensiren, so leitet man das Gas zuerst über Chlor-Calcium, und dann durch eine Röhre, in deren Mitte eine Kugel angeblasen ist. Diese Kugel wird mit Baumwolle umgeben und mit der Säure betröpfelt. Das verdichtete Gas sammelt sich in der Kugel an. Auf diese Weise, durch bloſse Erkältung ohne Druk, lassen sich nach Bussy Chlor, Ammoniak und Cyangas kondensiren.

Schwefelsäure.

Acidum snlphuricum.

Geschichte. — Die Schwefelsäure scheint von Basilius Valentinus in der ersten Hälfte des 15ten Jahrhunderts entdekt worden zu sein. Döbereiner setzte zuerst auſser Zweifel, daſs die weiſse krystallinische Substanz, welche man durch Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure erhält, wasserfreie Schwefelsäure sei, eine Thatsache, die später C. G. Gmelin und Bussy bestätigten. Die fabrikmäſsige Darstellung des Schwefelsäure-Hydrates wurde zuerst in England im Jahre 1746 von Roebuk ausgeführt. Endlich erhielten wir die genauesten Untersuchungen über die Bestandtheile der Schwefelsäure von Klaproth, Bucholz und Berzelius.

Das natürliche Vorkommen der Schwefelsäure habe ich schon beim Schwefel angegeben; wir können daher

gleich zur Betrachtung der verschiedenen Arten von Schwefelsäure übergehen. Ich will zuerst die Schwefelsäure im wasserfreien Zustande abhandeln, dann die rauchende Schwefelsäure anführen und endlich das Schwefelsäure-Hydrat.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Feste Schwefelsäure. Eisöl. — *Acidum sulphuricum anhydrum. Oleum vitrioli glaciale.*

Bereitung. — Rauchende, nordhäuser Schwefelsäure wird in einer Glasretorte, die mit einer troknen Vorlage in Verbindung steht, gelinde erhitzt. Es verflüchtiget sich wasserfreie Schwefelsäure, deren Verdichtung dadurch bewerkstelliget wird, dafs man die Vorlage mit kalten nassen Tüchern, oder mit Schnee oder Eis umgiebt. Die Schwefelsäure legt sich in weifsen, seidenartigen Nadeln an. Wenn eine gewisse Menge derselben sich gebildet hat, unterbricht man die Operation, denn später geht wäfsrige Schwefelsäure über. — Die Theorie dieses Prozesses ist höchst einfach. Die rauchende Schwefelsäure ist eine Lösung von wasserfreier Säure in Schwefelsäure-Hydrat. Erhitzt man nun diese Lösung, so verdampft die sehr flüchtige wasserfreie Schwefelsäure, und das Hydrat bleibt zurük.

Eigenschaften. — Die wasserfreie Schwefelsäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest. Sie krystallisirt in weifsen, glänzenden, seide- oder asbestähnlichen Nadeln, die zähe und schwer zu zerschneiden sind. An der Luft bildet sie sogleich sehr dike, weifse, stechende Dämpfe, indem sie begierig Wasser anzieht und sich kondensirt. Sie wirkt im höchsten Grade ätzend, zerstörend auf organische Substanzen ein. Ihr spez. Gew. beträgt nach Guyton-Morveau 1,9546 bei 13°. Sie schmilzt nach Bussy ungefähr bei 25°, und bei etwas höherer Temperatur verdampft sie vollständig. Die Dämpfe der Schwefelsäure durch eine glühende Porzellan-Röhre geleitet zerfallen nach Berzelius in 2 Vol. schwefligsaures Gas und 1 Volum Sauerstoffgas. Mit Wasser

verbindet sich die wasserfreie Schwefelsäure äufserst begierig unter bedeutender Erhitzung und starkem Zischen. Ihre übrigen Charaktere werden wir bei der wäfsrigen Schwefelsäure kennen lernen.

Bestandtheile. — 100 Theile wasserfreie Schwefelsäure enthalten nach Berzelius: 40,14 Schwefel, 59,86 Sauerstoff. — Oder: 1 Misch. Gew. Schwefel, 3 Misch. Gewichte Sauerstoff; ihr Misch. Gew. ist daher 50,1165.

Rauchende Schwefelsäure.

Nordhäuser Schwefelsäure. Rauchendes oder nordhäuser Vitriolöl. — *Acidum sulphuricum fumans s. nordhusiense. Oleum vitrioli fumans s. nordhusianum.*

Bereitung. — Die Gewinnung der rauchenden Schwefelsäure geschieht im Grofsen (im sächsichen und böhmischen Erzgebirge, in Thüringen u. s. w.) aus dem schwefelsauren Eisenoxydul, dem sogenannten Eisenvitriol. Dieses Salz wird zuerst an der Luft erhitzt, calcinirt, theils um es von Wasser zu befreien, und dadurch eine konzentrirtere Säure zu erhalten, theils um das Eisenoxydul durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd zu verwandeln, welches seine Schwefelsäure leichter abgiebt, als das Eisenoxydul. Das so bereitete wenig Wasser enthaltende schwefelsaure Eisenoxyd wird nun in irdene Krüge oder Kolben gebracht, und im Galeerenofen destillirt. Die zuerst bei schwachem Feuer übergegangene verdünnte Säure (Phlegma, Vitriolspiritus) fängt man nicht auf, und legt erst die irdenen Vorlagen, in welchen sich etwas Wasser befindet, an, wenn weifse Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure sich zeigen. Bei der Erhitzung bis zum starken Glühen verläfst die Schwefelsäure das schwefelsaure Eisenoxyd; ein Theil bildet mit dem Wasser der Vorlage und der geringen Menge Wasser des gerösteten Eisenvitriols Schwefelsäure-Hydrat, ein anderer Theil geht wasserfrei über und löst sich in dem Hydrate auf. Der Rükstand in den Kolben ist ein braunrothes Pulver Ei-

senoxyd, das noch etwas unzersetztes schwefelsaures Eisenoxyd enthält, abgesehen von fremden Verunreinigungen, der sogenannte Colcothar, oder das *Caput mortuum vitrioli* der Alten.

Eigenschaften. — Die rauchende Schwefelsäure ist gewöhnlich eine dunkelbraune Flüssigkeit von diker öliger Konsistenz. (Wegen dieser ölartigen Beschaffenheit und weil sie aus dem Eisenvitriol bereitet wird, hat sie den Namen Vitriolöl erhalten). Die braune Farbe der Schwefelsäure ist ihr nicht eigenthümlich, sie rührt meistens von hineingefallenen organischen Substanzen her, die von der Säure verkohlt wurden. Manchmal ist auch ein Gehalt an Selen zum Theil die Ursache dieser Färbung. Ich werde weiter unten hierauf zurükkommen. Die rauchende Schwefelsäure stöfst an der Luft weifse Dämpfe aus. Es verflüchtigt sich nemlich aus ihr etwas wasserfreie Schwefelsäure, welche sich an der feuchten Luft wieder kondensirt. Sie besitzt, wegen ihrem Gehalt an wasserfreier Säure einen stechend sauren Geruch. Ihr Geschmak ist im höchsten Grade sauer und ätzend. Die nordhäuser Schwefelsäure zerstört, verkohlt die organischen Substanzen im Momente, wo sie mit ihnen in Berührung kömmt. Diese Verkohlung beruht auf folgender Theorie. Die organischen Stoffe enthalten Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in ihrer Mischung. Die Schwefelsäure hat sehr grofse Verwandtschaft zum Wasser. Sie bewirkt daher, dafs der Sauerstoff und Wasserstoff des organischen Körpers sich zu Wasser verbinden, welches sie begierig anzieht. Dadurch wird der Kohlenstoff frei, und färbt die zerstörte Substanz schwarz. Das spez. Gew. der konzentrirtesten rauchenden Schwefelsäure ist nach L. Gmelin 1,86. Sie kocht nach Bussy bei 40 — 50°. Ihr Siedepunkt liegt um so niedriger, je mehr sie wasserfreie Säure aufgelöst hält. Bei diesem Kochen verflüchtigt sich Anfangs wasserfreie Säure und Schwefelsäure-Hydrat bleibt zurük. Etwas über 0° gefriert sie, meist wasserhelle Krystalle bildend. Mit Wasser mischt sich die rauchende Schwefelsäure unter lebhaftem Zischen und grofser

Temperatur-Erhöhung, so zwar, dafs durch schnellen Zusatz einer gehörigen Menge von Säure die Flüssigkeit unter heftigem Aufwallen und Spritzen ins Kochen kömmt. Man mufs sich daher wohl hüten, auf einmal gröfsere Quantitäten nordhäuser Schwefelsäure zum Wasser zu mischen, oder gar umgekehrt das Wasser in die Säure zu giefsen. Ihre Reaction auf Baryt werde ich beim Schwefelsäure-Hydrat anführen.

Die Bestandtheile der rauchenden Schwefelsäure sind schon erwähnt worden. Die Quantitäten von wasserfreier Säure, welche in einer gegebenen Menge Schwefelsäure-Hydrat gelöst sind, variren. Eine konzentrirte Säure enthält beiläufig ¼ ihres Gewichtes wasserfreie Schwefelsäure.

Schwefelsäure-Hydrat.

Gemeine, englische, weifse Schwefelsäure. Gemeines Vitriolöl. — *Acidum sulphuricum commune*, *anglicum s. album. Oleum vitrioli commune.*

Bereitung. — Die Darstellung dieser Säure geschieht immer fabrikmäfsig. Der Apparat zu ihrer Gewinnung ist eine grofse, von Gebälk aufgeführte, und innen mit Bleiplatten ausgeschlagene Kammer (Bleikammer). Der Boden derselben ist ebenfalls von Blei, und schief gestellt. Man verbrennt in dieser Kammer ein Gemeng von einem Theil salpetersaurem Kali mit 7—10 Theilen Schwefel, nachdem der Boden des Apparates ein Paar Zoll hoch mit Wasser bedekt worden ist. Die Produkte der Verbrennung jener Stoffe bilden durch ihre Aufeinanderwirkung Schwefelsäure, welche sich in dem Wasser löst. Die Verbrennung wird so oft wiederholt bis die Flüssigkeit ein spez. Gew. von 1,37 besitzt, oder auf dem Beauméschen Areometer 40° zieht. Dann läfst man sie ab, und dampft sie in offenen bleiernen Kesseln bis zum spez. Gew. von 1,62 — 1,70, oder bis zu 55°—60° Beaumé ein. Die vollständige Konzentrirung der Säure bis

zu 1,84 spez. Gewicht oder 66° B. geschieht endlich durch Erhitzung in Destillirblasen von Platin, oder in Glasretorten, die einem Galeerenofen eingesetzt sind. Es verflüchtigt sich Wasser mit etwas Schwefelsäure (und Salpetersäure) und die konzentrirte Säure bleibt in der Blase oder Retorte zurük. Man kann diesen letzten Theil der Operation nicht mehr in bleiernen Gefässen vornehmen, weil das Blei den zur vollkommenen Konzentrirung der Schwefelsäure nöthigen Hitzgrad nicht aushalten würde.

Theorie. — Die Erklärung dieses Prozesses verdanken wir den Untersuchungen von CLEMENT, DESORMES u. GAY-LUSSAC. Die Hauptprodukte der Verbrennung des Schwefels und der Zersetzung des salpetersauren Kalis sind schwefligsaures Gas und Stikoxydgas (durch Zersetzung der Salpetersäure), welches sogleich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft der Kammer zu salpetriger Säure wird. Diese salpetrige Säure giebt nun an die schweflige Säure einen Theil ihres Sauerstoffs ab, wodurch sich Schwefelsäure bildet und die salpetrige Säure in Stikoxydgas werwandelt wird. Dieses zieht wieder Sauerstoff aus der Luft an, wird neuerdings zu salpetriger Säure, welche dann eine neue Portion schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydirt und sich abermals in Stikoxydgas verwandelt. Dieses nimmt wieder Sauerstoff auf u. s. w. u. s. w., so dafs sich derselbe Prozefs bis ins Unendliche mit der nemlichen Menge Stikoxydgas wiederholen würde, wenn dasselbe nicht durch Oeffnen des Apparates allmählig verloren gienge. Die Wirkung der beiden Gase aufeinander erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, ohne dieses bildet sich keine Schwefelsäure. Das Wasser auf dem Boden der Kammer dient also nicht allein zur Lösung der Schwefelsäure.

Dafs diese Theorie wirklich die richtige Erklärung der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern gebe, läfst sich durch einen direkten Versuch im Kleinen nachweisen. Man entwikelt in einem Retörtchen, aus Quecksilber und Schwefelsäure, schwefligsaures Gas; in einem andern, aus Kupferfeile und Salpetersäure, Stikoxydgas, und leitet diese

beiden Gase durch rechtwinklig gekrümmte Röhren in eine Flasche, auf deren Boden man eine ganz kleine Menge Wasser gebracht hat. Das Stikoxydgas wird durch die Luft der Gefässe zu salpetriger Säure; diese wirkt auf die schweflige Säure, und als Produkt der Wirkung sammelt sich Schwefelsäure in der Flasche, deren Gegenwart durch die Reaction auf Baryt erkannt wird. An den Wänden der Flasche setzt sich ein interessantes Nebenprodukt an, nemlich eine krystallinische weifse Masse, die nach Gay-Lussac eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure ist. Diese krystallinische Verbindung hat man auch in den Bleikammern gefunden.

Bei dem Eindampfen der Schwefelsäure in den bleiernen Kesseln und den Destillirblasen wird sie nicht blofs konzentrirter, sondern auch von mehreren Verunreinigungen befreit. Diese Verunreinigungen sind vorzüglich: schweflige Säure, salpetrige Säure und Salpetersäure, welche sich während des Einkochens verflüchtigen; dann schwefelsaurer Kalk, aus dem Wasser der Kammer; schwefelsaures Bleioxyd; schwefelsaures Eisenoxyd, von den Eisenplatten, auf welchen das Gemeng von Schwefel und Salpeter verbrannt wird, oder von dem Schwefeleisen des rohen, aus Schwefel-Kies bereiteten Schwefels; endlich schwefelsaures Kali aus dem zersetzten Salpeter. Diese Salze bilden in der konzentrirten Säure einen Bodensatz, weil sie sich aus Mangel an Wasser nicht mehr gelöst erhalten können.

In dem Zustande, in welchem die gemeine Schwefelsäure in den Handel kömmt, ist sie zwar hinreichend rein zu technischen und pharmaceutischen Zweken, aber doch nicht vollkommen frei von allen fremden Beimengungen. Man gewinnt sie chemisch rein durch eine neue Destillation im Laboratium in Gefässen von gutem hartem Glas. Die Schwefelsäure verflüchtigt sich, die Unreinigkeiten bleiben zurük. Bei dieser Destillation zeigt sich die bedeutende Unannehmlichkeit, dafs die Säure sehr ungleichförmig und stofsweise kocht, wodurch öfters die Retorten zersprengt werden. Um

diesem Uebelstande abzuhelfen legt man in die Schwefelsäure Stüke von spiralförmig gewundenem Platin-Draht. Das Platin bewirkt, als guter Leiter, eine gleichförmige Vertheilung der Wärme in der Flüssigkeit, hindert dadurch dieses stofsweise Kochen und macht den Gang der Destillation gleichartig und regelmäfsig.

Eigenschaften des Schwefelsäure-Hydrates. Farblose wasserhelle Flüssigkeit von diker, öliger Konsistenz, ohne Geruch und von äufserst saurem ätzendem Geschmak. Im Handel kömmt die gemeine Schwefelsäure öfters mehr oder weniger braun gefärbt vor, was von verkohlten organischen Substanzen herrührt. An der Luft raucht sie in der Kälte nicht. Ihr spez. Gew. beträgt 1,849 bei 15°; sie zieht auf dem Areometer von Beaumé 66°. Der Siedepunkt des Schwefelsäure-Hydrates liegt nach Dalton bei 327°, und es läfst sich unzersetzt überdestilliren. Seine Dämpfe bilden an der Luft dike weifse, sauer riechende und Husten erregende Nebel. Im nicht verschlossenen Raume gefriert es bei —25°; in einer Thermometer-Kugel erst bei — 38°. — Mit Wasser mischt sich diese Säure in jedem Verhältnifs und unter beträchtlicher Temperatur-Erhöhung, doch ohne das Zischen wie die rauchende Schwefelsäure hervorzubringen. Sie vereinigt sich mit Wasser so begierig, dafs sie dieses schnell aus der Luft anzieht; daher mufs man sie in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren. Mit fünf Theilen destillirtem Wasser gemischt bildet das Schwefelsäure-Hydrat die verdünnte Schwefelsäure oder den sogenannten Vitriolgeist (*Spiritus Vitrioli*) der Offizinen.

Tabelle von Parkes

über den Gehalt der verdünnten gemeinen Schwefelsäure an reinem Schwefelsäure-Hydrat bei verschiedenem spezifischen Gewicht.

(Temperatur + 15° C.)

Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.	Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.
1,8494	100	1,6660	75,757
1,8484	99,009	1,6582	75,187
1,8465	98,037	1,6523	74,626
1,8445	97,087	1,6464	74,074
1,8416	96,163	1,6406	73,529
1,8387	95,238	1,6348	72,992
1,8358	94,339	1,6289	72,463
1,8319	93,457	1,6230	71,942
1,8270	92,509	1,6171	71,428
1,8222	91,743	1,6113	70,921
1,8163	90,909	1,6054	70,422
1,8104	90,090	1,5995	69,930
1,8046	89,285	1,5973	69,444
1,7988	88,495	1,5879	68,965
1,7929	87,719	1,5820	68,493
1,7880	86,956	1,5761	68,027
1,7821	86,206	1,5703	67,567
1,7744	85,470	1,5645	67,114
1,7666	84,745	1,5585	66,666
1,7588	84,033	1,5526	66,225
1,7510	83,333	1,5478	65,789
1,7431	82,644	1,5429	65,359
1,7353	81,967	1,5390	64,935
1,7275	81,300	1,5351	64,516
1,7207	80,645	1,5312	64,102
1,7138	80,000	1,5273	63,694
1,7070	79,365	1,5234	63,291
1,7002	78,740	1,5195	62,893
1,6933	78,125	1,5156	62,500
1,6865	77,519	1,5117	62,111
1,6796	76,923	1,5078	61,728
1,6728	76,335	1,5039	61,349

Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.	Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.
1,5000	60,975	1,3437	45,454
1,4960	60,606	1,3359	44,444
1,4921	60,240	1,3281	43,478
1,4882	59,880	1,3203	42,553
1,4843	59,523	1,3125	41,666
1,4804	59,171	1,3056	40,816
1,4765	58,823	1,2988	40,000
1,4726	58,481	1,2919	39,215
1,4687	58,139	1,2851	38,461
1,4648	57,803	1,2783	37,735
1,4609	57,471	1,2724	37,037
1,4570	57,142	1,2676	36,363
1,4531	56,818	1,2627	35,714
1,4502	56,497	1,2568	35,087
1,4473	56.179	1,2520	34,482
1,4433	55,865	1,2470	33,898
1,4395	55,555	1,2421	33,333
1,4365	55,248	1,2343	32,258
1,4336	54,945	1,2265	31,250
1,4306	54,644	1,2187	30,303
1,4276	54,347	1,2129	29,411
1,4257	54,054	1,2060	28,571
1,4218	53,763	1,1992	27,777
1,4189	53,475	1,1933	27,027
1,4160	53,191	1,1875	26,315
1,4130	52,910	1,1825	25,641
1,4101	52,631	1,1776	25,000
1,4072	52,356	1,1728	24,390
1,4042	52,083	1,1679	23,809
1,4013	51,813	1,1630	23,255
1,3984	51,546	1,1582	22,227
1,3955	51,282	1,1552	22,222
1,3926	51,020	1,1523	21,739
1,3906	50,761	1,1494	21,376
1,3886	50,505	1,1464	20,833
1,3867	50,256	1,1426	20,408
1,3848	50,000	1,1338	20,000
1,3730	48,780	1,1328	19,230
1,3632	47,619	1,1279	18,518
1,3535	46,511	1,1240	17,857

Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.	Spez. Gew.	Prozente von Schwefelsäure-Hydrat.
1,1181	17,241	1,0322	4,761
1,1132	16,666	1,0283	4,255
1,1054	14,285	1,0254	3,846
1,0966	13,348	1,0234	3,508
1,0898	13,333	1,0214	3,225
1,0839	12,500	1,0185	2,777
1,0781	11,764	1,0166	2,439
1,0732	11,111	1,0146	2,175
1,0693	10,526	1,0127	1,960
1,0664	10,000	1,0117	1,785
1,0625	9,523	1,0107	1,639
1,0602	9,090	1,0102	1,575
1,0546	8,333	1,0098	1,408
1,0507	7,692	1,0093	1,315
1,0488	7,142	1,0088	1,234
1,0458	6,666	1,0083	1,162
1,0429	6,250	1,0078	1,098
1,0390	5,882	1,0073	1,041
1,0370	5,555	1,0068	0,990
1,0351	5,263		
1,0337	5,000		

Das Schwefelsäure-Hydrat zerstört, verkohlt die organischen Substanzen analog der wasserfreien und rauchenden Säure. Es wirkt daher als heftiges ätzendes Gift auf den Organismus. — Die Gegenwart der Schwefelsäure oder eines auflöslichen schwefelsauren Salzes läfst sich sehr leicht durch folgende charakteristische Reaction nachweisen: Setzt man zu einer Schwefelsäure haltigen Flüssigkeit eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so bildet sich auch bei sehr grofser Verdünnung eine weifse Trübung und bei gröfserer Konzentration ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der in Salzsäure unauflöslich ist. — Zu den Basen hat die Schwefelsäure unter allen Säuren die gröfste Verwandtschaft.

Bestandtheile. — Das Schwefelsäure-Hydrat enthält

nach Davy und Dalton in 100 Theilen: 81 wasserfreie Schwefelsäure und 19 Wasser. — Oder: 1 Misch. Gew. wasserfreier Säure und 1 Misch. Gew. Wasser. — Es ist also eine wirkliche chemische Verbindung nach bestimmten einfachen Verhältnissen.

Anwendung. — Die Schwefelsäure findet in sehr verdünntem Zustande medizinische Anwendung als adstringirendes tonisches Mittel. Pharmaceutisch wird sie, im Schwefelsäure-Hydrat, ungemein häufig gebraucht zur Bereitung der meisten andern Säuren, zur Gewinnung des Chlors, des Schwefeläthers und noch vieler offizineller Präparate.

Verunreinigungen. — Die rauchende Schwefelsäure sowohl als die gemeine sind sehr häufig mit verkohlten organischen Substanzen verunreinigt. Die braune Farbe der Säure läſst schon auf diese Beimischung schlieſsen. Bisweilen kann jedoch auch, bei der rauchenden Schwefelsäure, ein Gehalt an Selen diese Färbung, wenigstens zum Theil bewirken. Man erkennt die Gegenwart des Selens daran, daſs die Nordhäuser Schwefelsäure bei der Verdünnung mit Wasser ein rothes Pulver absetzt, welches nach dem Auswaschen und Troknen bei der Verbrennung einen Rettiggeruch verbreitet. — Die gemeine Schwefelsäure ist immer noch mit einigen Salzen verunreinigt, namentlich mit schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Blei, Kalk und Kali. Um die Gegenwart dieser fremden Stoffe nachzuweisen verdampft man die Schwefelsäure im Platin-Tiegel und prüft dann den Rükstand mit den später anzugebenden Reagentien auf jene Körper. (Seltene Verunreinigungen sind die mit Arsenik und Titan).

Mit dem Wasserstoff bildet der Schwefel zwei Verbindungen die hydrothionige Säure und die Hydrothionsäure. Wir wollen zuerst die letztere betrachten, weil dadurch die Geschichte der ersten Verbindung deutlicher werden wird.

H y d r o t h i o n s ä u r e.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoffgas. Schwefelleberluft. Hepatisches Gas. — *Acidum hydrothionicum. Hydrogenium sulphuratum. Aer hepaticus.*

Geschichte. — Die Entdekung dieser Säure machte Scheele im Jahr 1772. Ihre saure Natur erkannte zuerst Kirwan 1785. Die Bestandtheile des Schwefelwasserstoffs mittelte Berthollet im Jahr 1796 aus, und in neuern Zeiten erhielten wir die genauesten Untersuchungen dieses Körpers durch Proust, Gay-Lussac, Davy und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Die Hydrothionsäure ist ziemlich verbreitet in der Natur. Sie findet sich vorzüglich in den Schwefelquellen und an Orten wo Eiweifs haltige thierische Stoffe faulen, daher besonders in Kloaken. In den Fäulnifsprodukten kömmt die Hydrothionsäure zum Theil frei, zum Theil als hydrothionsaures Ammoniak vor.

Bereitung. — Fast immer bereitet man die Hydrothionsäure zu pharmaceutischen Zweken aus dem einfach Schwefeleisen, welches durch Glühen von gleichen Gewichtstheilen Eisenfeile und gestofsenem Schwefel im gut bedekten Tiegel gewonnen wurde. Dieses Schwefelmetall wird gepulvert, im gewöhnlichen Gasentwiklungs-Apparate mit 2—3 Theilen gemeiner Schwefelsäure, die man mit ungefähr 8 Theilen Wasser verdünnt hat, übergossen und gelinde erhitzt. Das sich reichlich entwikelnde Schwefelwasserstoffgas fängt man über warmem Wasser auf. Es enthält in diesem Zustande gewöhnlich etwas freies Wasserstoffgas, eine Beimengung, die aber seiner pharmaceutischen Anwendung nicht nachtheilig ist.

Theorie. — Wenn Schwefeleisen Wasser und Schwefelsäure in Berührung sind, so erfolgt Zersetzung des Wassers. Der Wasserstoff desselben vereinigt sich mit dem Schwe-

---

*) Von Hydrogen und θειον, Schwefel.

fel des Schwefeleisens zu Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht. Der Sauerstoff des Wassers geht in Verbindung mit dem Eisen zu Eisenoxydul und dieses endlich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul, das in dem Gefässe zurükbleibt. Die Verunreinigung des Gases mit Wasserstoff rührt daher, dafs das Schwefeleisen gewöhnlich etwas freies metallisches Eisen beigemengt enthält, welches in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure nach der bekannten Theorie Wasserstoffgas entwikelt. Um diese Beimengung von metallischem Eisen möglichst zu verhindern kann man das nach der ersten Schmelzung erhaltene Schwefeleisen nochmals mit einer neuen Quantität Schwefel zusammenschmelzen. Jene Beimischung von Wasserstoff ist aber, ich wiederhole es, zu den pharmaceutischen Zweken gleichgültig.

Will man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten, so verschafft man sich am einfachsten zuerst von kohlensaurem Kalk freies Schwefel-Calcium durch starkes Glühen von schwefelsaurem Kalk (Gips) mit ¼ Kohlenpulver. Das erhaltene Präparat erhitzt man gelinde mit verdünnter Salzsäure. Das Chlor derselben vereinigt sich mit dem Calcium zu Chlor-Calcium und der Wasserstoff mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas, welches wie vorhin über warmem Wasser aufgefangen wird.

Eigenschaften. — Die Hydrothionsäure ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem höchst widerlichem Geruch. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,1786. Sie ist nicht fähig das Athmen zu unterhalten, wirkt vielmehr sehr nachtheilig als sogenanntes septisches, Fäulnifs erregendes, Gift auf den Organismus. Sie ist ferner nicht fähig die Verbrennung zu unterhalten, aber selbst brennbar mit hellblauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser und unter Abscheidung von etwas Schwefel. Das hydrothionsaure Gas ist nicht permanent elastisch, durch Druk und Erkältung kann es, auch ohne Wasrer, tropfbar-flüssig werden. Es röthet die Lakmustinktur. Trotz dieser sauren Eigenschaft

kann sich die Hydrothionsäure, analog den übrigen Wasserstoffsäuren, nur mit den nicht oxydirten Basen direkt zu Salzen verbinden; mit den Metalloxyden bildet sie Schwefelmetalle und Wasser. Bringt man sie z. B. mit Bleioxyd in Berührung, so vereinigt sich der Schwefel mit dem Blei zu Schwefelblei und der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser. Nicht blofs auf die isolirten Oxyde, sondern auch auf die meisten ihrer Verbindungen mit Säuren wirkt die Hydrothionsäure auf diese Weise zersetzend, und indem das Schwefelmetall entsteht, wird die Säure frei. Die neugebildeten Schwefelmetalle sind meistens unlöslich; daher bewirkt die Hydrothionsäure gemeiniglich Niederschläge in den Metallsalzen, und dient darum als eines der vorzüglichsten Reagentien auf dieselben. — Leitet man hydrothionsaures Gas durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in Wasserstoffgas und in Schwefel. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch den electrischen Funken. Chlorgas zieht aus dem Schwefelwasserstoffgas den Wasserstoff an, verwandelt sich in Salzsäure und Schwefel wird frei. Bei Ueberschufs von Chlor bildet sich auch Chlor-Schwefel. Wegen dieser kräftigen zersetzenden Wirkung kann man das Chlor, mit Luft gemengt, als Gegengift gegen Hydrothionsäure anwenden.

Alle diese Zersetzungen zeigen, dafs die Hydrothionsäure aus Schwefel und Wasserstoff bestehen müsse.

Bestandtheile. — 94,176 Schwefel, 5,824 Wasserstoff in 100 Theilen, nach Berzelius. — Oder: 1 Volum Schwefeldampf, 1 Volum Wasserstoffgas. — Oder endlich: 1 Misch. Gew. Schwefel, 1 Misch. Gew. Wasserstoff.

Wäfsrige Hydrothionsäure.

Nach den Versuchen von Gay-Lussac und Thenard absorbirt 1 Volum Wasser, 3 Volume hydrothionsaures Gas bei einer Temperatur von 11°.

Um die Verbindung zu bereiten entwikelt man das Gas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, wie oben, und leitet es entweder nur in eine Flasche mit kaltem destillirtem Wasser, oder, wenn man keinen Verlust an Gas erleiden will, in den früher beschriebenen WOULFischen Apparat.

Die wäfsrige Hydrothionsäure ist eine farblose Flüssigkeit, vom Geruch des hydrothionsauren Gases und süfslichem Geschmak. Sie röthet Lakmus. An der Luft trübt sich die Lösung und bildet einen weifsen Bodensatz von Schwefel. Der Sauerstoff der Atmosphäre vereinigt sich nemlich mit dem Wasserstoff der Hydrothionsäure zu Wasser, und macht dadurch den Schwefel frei. Durch Erhitzen scheidet sich aller Schwefelwasserstoff aus seiner Lösung in Wasser ab. Gegen die Metallsalze verhält sich die wäfsrige Hydrothionsäure ganz wie das hydrothionsaure Gas. Der bequemen Anwendung wegen gebraucht man daher gewöhnlich diese Flüssigkeit statt des Gases als Reagens auf Metalle.

Anwendung. — Die Hydrothionsäure ist ein sehr kräftiges Reizmittel des Nervensystems und der Haut, das in allen Fällen, innerlich und äufserlich, eine ausgedehnte medizinische Anwendung findet, wo der Schwefel indizirt ist. Man gebraucht die Hydrothionsäure besonders in dem Zustande, wie sie sich in den Schwefelquellen in der Natur findet. (Von der künstlichen Nachbildung derselben später.) Pharmaceutisch wird sie ebenfalls sehr häufig benützt zur Entdekung und Abscheidung der Metalle. — Es dürfte nicht unzwekmäfsig sein, die Reactionen der Hydrothionsäure gegen die offizinellen Metalle hier zusammenzustellen.

Braun oder braunschwarz werden gefällt von Hydrothionsäure: Zinnoxydul, Blei, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Silber, Gold und Platinsalze.

Gelb werden niedergeschlagen: arsenichte Säure bei Gegenwart von freier Säure (Salzsäure) zitronengelb; ohne freie Säure entsteht blofs eine gelbe Färbung. Arseniksäure, ebenfalls hellgelb, besonders von gasförmiger Hydrothionsäure.

Kadmiumsalze, zitronengelb. Zinnoxydsalze, schmutzig ochergelb.

Dunkel gelbroth werden gefällt: Antimonoxydsalze, wenn zugleich freie Säure vorhanden ist; im entgegengesetzten Fall erfolgt nur eine gelbrothe Färbung.

Weiſs werden niedergeschlagen: die Zinkoxydsalze, wenn keine freie Säure zugegen ist. Bei Anwesenheit von freier Säure erfolgt keine Fällung.

Nicht gefällt werden die Salze der Alkalien und Erden, und jene des Mangans und Eisens. (Wenn jedoch das Eisensalz eine sehr schwache Säure enthält, wird es schwarz niedergeschlagen).

Die Hydrothionsäure ist keiner erwähnenswerthen Verunreinigung unterworfen.

Hydrothionige Säure.

Wasserstoff-Schwefel. — *Acidum hydrothionosum.*

Die Bereitung dieser von Scheele entdekten und von Berthollet untersuchten Verbindung ist eine ziemlich schwierige Operation, weil sich die hydrothionige Säure äuſserst leicht zersetzt. — Man macht eine konzentrirte Lösung von dreifach Schwefel-Kalium in Wasser und gieſst diese in Salzsäure, so daſs diese letztere immer im Ueberfluſs zugegen ist. Am Boden des Gefässes sammeln sich ölige Tropfen von hydrothioniger Säure, zugleich mit ihr setzt sich viel Schwefel als weiſses Pulver ab, und hydrothionsaures Gas entweicht. Man gieſst die Flüssigkeit ab und trennt den Schwefel mechanisch von der hydrothionigen Säure. — Bei dieser Operation vereinigt sich das Chlor der Salzsäure mit dem Kalium zu Chlor-Kalium, welches gelöst bleibt, und der Schwefel des Schwefel-Kaliums wird frei. Ein Theil fällt sich und ein anderer vereinigt sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Hydrothionsäure. Eine Portion dieser Hydriothionsäure nimmt eine gewisse Menge des vorhin frei gewordenen Schwefels auf, wodurch eine Verbindung

von Hydrothionsäure mit Schwefel, oder von einem Misch. Gew. Wasserstoff mit mehreren Misch. Gew. Schwefel entsteht, die hydrothionige Säure.

Eigenschaften. — Gelbe, ölartige Flüssigkeit von Geruch nach Hydrothionsäure und widerlich bitterm und beifsendem Geschmak. Ihr spez. Gewicht ist gröfser als jenes des Wassers. Sie zersetzt sich sehr leicht, ohne Veranlassung, in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas. An der Luft verbrennt sie mit blauer Flamme bei Annäherung eines flammenden Körpers. In Wasser ist sie kaum auflöslich. — Mit Ammoniak bildet die hydrothionige Säure ein Salz, mit den oxydirten Basen aber Schwefelmetalle, die mehrere Misch. Gew. Schwefel enthalten.

Ihre Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt; man weifs blofs, dafs sie mehr Schwefel enthält, als die Hydrothionsäure.

Die hydrothionige Säure wird im isolirten Zustande nicht medizinisch angewandt, sondern nur in ihrer Verbindung mit Ammoniak.

Hydrothionigsaures Ammoniak.

Schwefel-Ammonium. Flüchtige Schwefelleber. — *Ammonium hydrothionosum. Liquor ammonii sulphurati. Hepar sulphuris volatile. Liquor fumans Boylei. Oleum s. Spiritus sulphuris Beguini.*

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufsischen Pharmacopoe gewinnt man dieses Präparat auf folgende Weise: 3 Theile Aetzkalk, 2 Theile salzsaures Ammoniak und 1 Theil Schwefel, alle diese Stoffe gepulvert, werden miteinander gemengt, und in eine Glasretorte eingetragen. Man setzt diese ins Sandbad und legt eine Vorlage an, in welcher sich 3 Theile destillirtes Wasser befinden. Bei der Erhitzung der Masse verflüchtigt sich hydrothionigsaures Ammoniak, das sich in dem Wasser der Vorlage auflöst. —

Das Präparat ist flüchtig, es mufs daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Theorie. — Die Produkte dieser Operation sind: Chlor-Calcium, hydrothionigsaures Ammoniak und unterschwefligsaurer Kalk. Die Bildung dieser Stoffe erklärt sich auf doppelte Weise: 1) Das Chlor der Salzsäure (im salzsauren Ammoniak) verbindet sich mit dem Calcium (des Kalks) zu Chlor-Calcium, dadurch wird Ammoniak frei und Wasserstoff aus der Salzsäure und Sauerstoff aus dem Kalk. Dieser Wasserstoff vereinigt sich mit einer Portion Schwefel zu hydrothioniger Säure, und diese mit dem Ammoniak zu hydrothionigsaurem Ammoniak, welches sich verflüchtigt. Der Sauerstoff geht mit einer zweiten Portion Schwefel in Verbindung und bildet unterschweflige Säure; diese verbindet sich mit dem überschüssigen Kalk zu unterschwefligsaurem Kalk, der in der Retorte zurükbleibt. 2) Man kann sich auch die Theorie der Operation auf folgende Art denken: durch die Wirkung des Kalks auf das salzsaure Ammoniak entsteht zuerst, wie bei der Ammoniak-Bereitung, Chlor-Calcium, Wasser und Ammoniak. Dieses neugebildete Wasser und jenes des salzsauren Ammoniaks werden nun zersetzt. Der Wasserstoff bildet mit einem Antheil Schwefel hydrothionige Säure und der Sauerstoff mit einem andern Theil Schwefel unterschweflige Säure, wodurch sich endlich hydrothionigsaures Ammoniak und unterschwefligsaurer Kalk erzeugen. — Es ist kaum zu entscheiden, welche dieser beiden Betrachtungsarten die richtige sei. Gegen die letztere Ansicht könnte man allenfalls bemerken, dafs bei dieser Theorie Wasser gebildet und wieder zersetzt werde, und dafs, wenn einmal Wasser erzeugt ist, dieses so begierig von dem Chlor-Calcium absorbirt werden müsse, dafs diese Absorbtion eher als die Zersetzung der Flüssigkeit denkbar ist.

Eigenschaften. — Das hydrothionigsaure Ammoniak der Offizinen ist eine dunkelgelbe Flüssigkeit, von Geruch nach Hydrothionsäure und widerlich scharfem Geschmak.

Wenn das Salz Ueberschufs von Ammoniak enthält, raucht es an der Luft; im neutralen Zustande nicht. — Mit Wasser mischt sich diese Flüssigkeit in jedem Verhältnisse. Sie kann durch Rütteln mit Schwefel noch mehr von diesem Körper aufnehmen, und erhält dadurch eine dunklere Farbe und dikflüssigere Consistenz. — Setzt man dem hydrothionigsauren Amoniak eine freie, stärkere Säure zu, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, so bildet sich ein neues Ammoniak-Salz und hydrothionige Säure wird frei. Im Momente ihrer Abscheidung zersetzt sich diese in Hydrothionsäure, welche entweicht, und in Schwefel, welcher als weifses Pulver, fein zertheilt zu Boden fällt. Die meisten Metallsalze werden von hydrothionigsaurem Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt, aber mit mehreren Misch. Gew. Schwefel, daher die Niederschläge heller gefärbt sind, als die von Hydrothionsäure gebildeten. So werden z. B. die Bleisalze nicht braunschwarz niedergeschlagen, sondern braunroth; die Antimonoxydsalze nicht dunkel, sondern hell pomeranzengelb.

Die Bestandtheile des hydrothionigsauren Ammoniaks sind noch nicht genau quantitativ bestimmt. Ohne Zweifel kann man ein Salz erhalten, bestehend aus gleichen Misch. Gew. Säure und Basis.

Anwendung. — Das hydrothionigsaure Ammoniak wird ziemlich selten medizinisch als kräftiges Reizmittel des Nervensystems angewendet, analog den Schwefel- und Ammoniak-Präparaten. — Es bedarf jetzt kaum mehr der Erwähnung, dafs dieses Salz nicht gleichzeitig mit Säuren und Metallverbindungen verordnet werden darf.

Mit dem Stikstoff vereinigt sich der Schwefel nicht. Seine Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod und Phosphor sind nicht offizinell.

Davy, H., zerlegende Versuche über den Schwefel. Schweigg. Journ. I. 473.

Gay-Lussac et Thenard, Dissertation sur la nature du phosphore et du soufre. Recherches physico-chimiques. I. 187. — Schweigg. Journ. I. 488.

Fourcroy und Vauquelin, über die schweflige Säure. Ann. de Chim. XXIV. 229.

Bussy, über wasserfreie schweflige Säure. Journ. de Pharmacie X. 202. — Magazin f. Pharm. VII. 160. -- Poggend. Ann. I. 237.

Döbereiner, Beweis, dafs das rauchende Prinzip der Vitriolsäure wasserfreie Schwefelsäure ist. Neueste stöchiometrische Untersuchungen und chemische Entdekungen. Jena. 1816. 1. Heft. 53.

Klaproth, Gehl. Journ. f. Chemie und Physik. V. 509.

Berzelius, Ann. de Chim. V. 178.

Clement und Desormes, Theorie der Bereitung der Schwefelsäure. Ann. de Chimie. LIX. 329. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. I. 407.

Scheele, de aere sulphuris foetido. Opusc. I. 132.

Berthollet, sur l'hydrogène sulfuré. Ann. de Chim. XXV. 233. Scheerers Journ. I. 367.

Selen.

Dieses von Berzelius entdekte nicht metallische Element hat bis jetzt, wegen seinem seltenen Vorkommen, weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung finden können. Ich darf es daher der Kürze wegen ganz übergehen.

Kohlenstoff.

Carbon. — *Carbonium*.

Natürliches Vorkommen. — Der Kohlenstoff findet sich vollkommen rein in der Natur als Diamant. So auffallend es beim ersten Anblik ist, dafs der Diamant im Wesentlichen derselbe Körper sein soll, als die gemeine Kohle, so setzen doch genaue Versuche diese Thatsache aufser Zweifel. Wenn man nemlich Diamant in mit Sauerstoffgas gefüllten Gloken verbrennt, so erhält man als Produkt dieser Verbrennung nichts anderes als kohlensaures Gas. Dasselbe Gas erzeugt auch die Kohle bei ihrer Verbrennung in Sauerstoff. Man weifs ferner aus allen genauen Versuchen, dafs

die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehe. Wenn nun der Diamant bei der Verbrennung in Sauerstoff nur diese Säure bildet, so ist es klar, dafs er nichts anderes als Kohlenstoff sein könne. — Ein zweites natürliches Vorkommen des Kohlenstoffs ist das als G r a p h i t oder Reifsblei. In dieser Form ist er wieder rein, d. h. nur zufällig mit fremden Stoffen gemengt. Der Eisengehalt des Graphits ist nach Karsten nicht als eine chemische Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff zu betrachten, sondern blofs zufällig und von der Gebirgsart herrührend. Das Eisen findet sich nämlich im Graphit nicht im metallischen Zustande, sondern als Oxyd. (Gewöhnlich enthält der Graphit noch andere fremde Beimischungen.) Auch der künstliche Graphit ist nach Sefström reiner Kohlenstoff. — Ein drittes Vorkommen des Kohlenstoffs in ziemlich reinem Zustande ist das als A n t h r a z i t oder Kohlenblende. Diese Art von Steinkohle unterscheidet sich von den übrigen Sorten dadurch, dafs sie keinen Wasserstoff und kein Bitumen enthält, wefswegen sie ohne die lebhafte Flamme und den Rauch und Rufs der gewöhnlichen Steinkohle verbrennt. Der Anthrazit enthält aber immer einige Metalloxyde beigemengt, die nach seiner Verbrennung als Asche zurükbleiben. In sehr unreinem Zustande findet sich der Kohlenstoff ungemein häufig in der Natur in den verschiedenen Varietäten von Steinkohlen und Braunkohlen, und im Torf. — Ein äufserst häufiges Vorkommen des Kohlenstoffs ist ferner das in der Verbindung mit Sauerstoff als Kohlensäure, wovon ich das Nähere bei dieser Säure angeben werde. Als Kohlenwasserstoffgas über Sümpfen und in den Gruben der Kohlenbergwerke. Endlich ist der Kohlenstoff ungemein verbreitet als Bestandtheil aller organischen, sowohl vegetabilischen als thierischen Substanzen.

B e r e i t u n g. — Der Kohlenstoff bildet sich immer bei der unvollständigen Verbrennung der organischen Stoffe, wobei wie bekannt Kohle zurükbleibt. Diese Kohle ist aber sehr unrein. Sie enthält aufser etwas Wasserstoff oder Stikstoff immer noch viele unorganische Verbindungen, welche

nach der vollkommenen Verbrennung die Asche bilden. — Will man einen möglichst reinen Kohlenstoff gewinnen, so mufs man sich daher eines organischen Körpern bedienen, der frei von solchen unorganischen Beimischungen ist, der bei seiner Verbrennung keine Asche zurükläfst. Am besten eignen sich dazu reine fette Oele oder durch Auflösung in Alkohol und Eindampfen der Lösung zur Trokne gereinigte Harze. Die als Rükstand dieser Verbrennung bleibende Kohle wird in einem bedekten Tiegel stark ausgeglüht, um das Wasserstoff oder vielmehr Kohlenwasserstoffgas, welches sie noch zurükhält, möglichst auszutreiben. Diefs gelingt nie ganz vollständig und der so erhaltene Kohlenstoff ist daher, wenn auch frei von unorganischen Beimengungen, doch nicht vollkommen chemisch rein.

Eigenschaften. — Als Diamant erscheint der Kohlenstoff in regelmäfsigen Octaedern und ihren Abänderungen. Die Krystalle sind meistens farblos, durchsichtig, glänzend, äufserst hart und von spez. Gew. 3,5. — Als Graphit oder Reifsblei krystallisirt der Kohlenstoff in stahlgrauen, metallisch glänzenden sechsseitigen Tafeln, die ein spez. Gew. von 2,0 besitzen, und bekanntlich weich und abfärbend sind. Der Graphit bildet sich auch künstlich beim Ausschmelzen des Eisens in den Hochöfen. Dieser künstliche Graphit unterscheidet sich von dem natürlichen nur dadurch, dafs er eine viel gröfsere Härte besitzt und darum nicht oder nur wenig abfärbt. — Als gemeine Kohle bildet der Kohlenstoff bekanntlich eine schwarze, mehr oder weniger poröse, nicht krystallinische Masse. Auch in diesem Zustande kann indessen der Kohlenstoff krystallisiren. Herapath fand nemlich in einer Retorte, worin Steinkohlen (zur Gasbeleuchtung) geglüht worden waren, ein Sublimat von nadelförmig krystallisirter Kohle. (*Philosoph. Magaz.* 1823. 433.) Colquhoun beobachtete ferner, dafs sich bei der Stahlbereitung nach Makintosh, durch Leiten von Kohlenwasserstoffgas über glühendes Eisen, Kohlenstoff in Form von langen, dünnen, metallisch glänzenden, schwarzen

ziemlich spröden Haaren auf den Stahl niederschlug. Dieser Kohlenstoff enthielt keine fremde Beimengung. (Geig. Magaz. 1827. *Journ. of sciences.* XLIII. 205). — Der Kohlenstoff schmilzt nicht und verflüchtigt sich nicht bei der gröfsten Hitze der Schmelzöfen. Man sieht ihn daher gewöhnlich für feuerbeständig an. Silliman und Hare behaupten jedoch reinen Kohlenstoff durch das Knallgebläse und durch eine sehr starke galvanische Batterie (den Deflagrator) zum Schmelzen gebracht zu haben. Diese Behauptung verdient indessen eine noch genauere Untersuchung. Aus der Krystallisation des künstlichen Graphits in den Hochöfen sollte man auch auf eine vorausgegangene Schmelzung des Kohlenstoffs schliefsen dürfen. — Der reine Kohlenstoff leitet die Electricität nicht; die gewöhnliche Kohle aber ist ein guter Leiter derselben. Bei der Erhitzung an der Luft verbrennt der Kohlenstoff entweder direkt zu Kohlensäure, oder wenn kein gehöriger Luftzutritt statt findet zuerst zu Kohlenoxydgas, welches dann durch weitere Verbrennung unter Aufnahme von Sauerstoff zu Kohlensäure wird. Dieses brennende Kohlenoxydgas bringt die blaue Flamme bei der Verbrennung der Kohlen hervor. — Der Kohlenstoff ist vollkommen unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Besonders merkwürdig ist die Eigenschaft des Kohlenstoffs die organischen Farbstoffe zu entfärben. Wenn man diese Farbstoffe in ihren Lösungen mit Kohlenpulver erhitzt, oder bisweilen selbst, wenn man sie nur damit in der Kälte rüttelt, erfolgt eine vollständige Entfärbung derselben, so dafs die Flüssigkeit farblos durch das Filter läuft. — Es frägt sich nun, nach welcher Theorie geschieht diese Entfärbung? Zerstört die Kohle den Farbestoff, analog dem Chlor, oder geht sie eine Verbindung damit ein, absorbirt sie den Farbstoff blofs? — Zur Beantwortung dieser Frage haben Bussy, Payen und Desfosses Versuche angestellt, deren Hauptresultate ich hier mittheilen will. — Die Kohle zerstört die organischen Farbstoffe nicht, sie a b s o r b i r t dieselben, sie

verbindet sich damit nach Art der Thonerde. Dafs diefs wirklich der Fall sei, läfst sich durch folgende Versuche beweisen. Wägt man die Kohle und den troknen Farbstoff vor der Entfärbung, dann nach dieser Operation die getroknete Kohle neuerdings, so hat sie genau soviel an Gewicht zugenommen, als das Gewicht des Farbstoffs betrug. Diese Thatsache zeigt schon, dafs der Farbstoff nicht zersetzt worden sei. Wird die Kohle nach der Entfärbung mit Aetzkali behandelt, so zieht dieses den Farbstoff wieder aus. Dieses Factum ist ebenso überzeugend als das vorige. — Man beobachtet, dafs die durch Verbrennung von Knochen erhaltene Kohle viel kräftiger entfärbend, wirkt, als die gemeine Pflanzenkohle. Nach den genannten Chemikern rührt diefs daher, dafs die Knochenkohle durch ihren bedeutenden Salzgehalt sehr fein zertheilt wird. Der Farbstoff kömmt in innigere Berührung mit den sehr auseinander gehaltenen Theilchen der Kohle. Man kann daher auch die entfärbende Kraft der Pflanzenkohle sehr vermehren durch einen Zusatz von Salzen. — Die glänzende thierische Kohle aus Blut, Muskeln, Eiweifs, Gallerte u. dgl. ist wenig tauglich zur Entfärbung, weil sie mit einer glasigen Schichte überzogen ist, welche die genaue Berührung mit dem Farbstoff hindert.

Die Kohle kann nicht nur Farbstoffe absorbiren, sondern überhaupt verschiedene Stoffe, die in Flüssigkeiten gelöst sind, namentlich riechende Substanzen. Ferner ist sie fähig, verschiedene Gase in ihre Poren aufzunehmen, ein Charakter, der aber nicht ihr allein, sondern den meisten porösen Körpern zukömmt. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht die Anwendung der Kohle zur Trinkbarmachung des durch Fäulnifs organischer Stoffe verdorbenen Wassers, indem man dasselbe durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand fliefsen läfst. Die Kohle absorbirt die als Fäulnifs-Produkte gebildeten Gase und die im Wasser gelösten organischen Theile. — Auf ähnlicher Theorie beruht auch die Verhütung der Fäulnifs des Wassers auf Seereisen, indem man die Fafs-

dauben auf der innern Seite verkohlt; ferner die Verhütung der Fäulnifs des Fleisches durch Bestreuen desselben mit Kohlenpulver; endlich die medizinische Anwendung der Kohle um alten jauchigen Geschwüren den üblen Geruch zu benehmen.

Das Misch. Gew. des Kohlenstoffs beträgt: 7,6436.

Anwendung. — Die medizinische Benützung der Kohle ist so eben erwähnt worden. Eine viel wichtigere Anwendung findet sie in ihren mannigfaltigen chemischen Verbindungen. Pharmaceutisch gebraucht man sie, abgesehen von der Benützung als Brennmaterial, zur Gewinnung einiger Präparate, z. B. zur Reduction von Metallen, Bereitung von Schwefelmetallen u. s. w. Häufig wendet man sie auch in der Pharmacie zur Entfärbung, Abklärung organischer Flüssigkeiten an. Es verdient bemerkt zu werden, dafs zur Entfärbung saurer Flüfsigkeiten, z. B. des Essigs, die Knochenkohle nicht unmittelbar angewendet werden dürfe. Diese Kohle enthält nemlich basisch phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Die freie Säure würde sich daher mit Kalk verbinden, wodurch man nicht nur Verlust an Säure erlitte, sondern auch die Flüssigkeit durch das Kalksalz verunreinigt erhielte. Man mufs daher in solchen Fällen die Knochenkohle zuerst von dem basisch phosphorsauren und kohlensauren Kalk befreien, was am besten durch Digestion mit überschüssiger verdünnter Salzsäure geschieht. Diese zieht den Kalk als Chlor-Calcium aus. Man filtrirt und wascht die rükständige Kohle so lange mit warmem Wasser aus, als die Flüssigkeit noch merklich sauer reagirt.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen. Die erste Verbindung ist das Kohlenoxydgas, bestehend aus einem Misch. Gew. Kohlenstoff und einem Misch. Gew. Sauerstoff; die zweite die Kohlensäure, welche 1 Misch. Gew. Kohlenstoff und 2 Misch. Gew. Sauerstoff enthält.

(Von drei andern binären Verbindungen des Kohlenstoffs

mit Sauerstoff, der Kleesäure, Krokonsäure und Honigsteinsäure wird in der organischen Chemie die Rede sein.)

Kohlenoxydgas.

Diese Verbindung ist zwar nicht offizinell, aber da sie sich bei vielen pharmaceutischen Operationen bildet, z. B. bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle, bei der Verbrennung der gewöhnlichen Brennmaterialien, bei der troknen Destillation organischer Stoffe u. s. w.; so verdient sie wenigstens eine kurze Erwähnung.

Bereitung. — Gepulverter kohlensaurer Kalk (Kreide) wird mit $1/4$ Kohlenpulver gemengt und in einer Bombe (wie bei der Sauerstoffbereitung) oder in einer irdenen Retorte geglüht. Das sich entwikelnde Gas, welches etwas Kohlensäure beigemengt hält, wird über Kalkmilch aufgefangen. — Beim Glühen des kohlensauren Kalks entweicht kohlensaures Gas und Kalk bleibt zurük. Die Kohlensäure kömmt im Moment der Ausscheidung mit der beigemischten Kohle in Berührung. Sie giebt an diese die Hälfte ihres Sauerstoffs ab, wodurch zwei Portionen Kohlenoxydgas entstehen, die eine indem die Kohlensäure nur 1 Misch. Gew. Sauerstoff abgetreten hat, und die andere, indem die Kohle sich mit diesem Sauerstoff vereinigte.

Eigenschaften. — Farbloses, permanent - elastisches Gas, ohne Geruch uud Geschmak, und von spez. Gew. 0,97. Es unterhält die Verbrennung nicht, brennt aber mit blauer, schwach leuchtender Flamme unter Bildung von kohlensaurem Gas. Das Kohlenoxydgas gehört zu den wenigen zusammengesetzten Körpern, welche durch den elektrischen Funken nicht zerlegt werden. In Wasser löst es sich sehr schwierig; nach Dalton absorbirt kaltes Wasser $1/27$ seines Volums. Mit Sauerstoff gemengt und entzündet detonirt es unter Erzeugung von kohlensaurem Gas. Mit Chlor bildet es eine dreifache Verbindung das Chlor-Kohlenoxyd oder sogenannte Phosgengas.

Bestandtheile. — 100 Gew. Theile Kohlenoxydgas enthalten 42,9 Kohlenstoff 57,1 Sauerstoff. Nach Misch. Gew. 1 Kohlenstoff und 1 Sauerstoff.

Kohlensäure.

Kohlensaures Gas. Fixe Luft. Kreidensäure. Luftsäure. *Acidum carbonicum. Aer fixus.*

Geschichte. — Dieses Gas war das erste, welches die Naturforscher von der atmosphärischen Luft unterschieden. Paracelsus und van Helmont lieferten im 16ten Jahrhundert die ersten näheren Beschreibungen defselben. Boyle lehrte 1664 zuerst die Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Säuren ausscheiden, eine Entdekung, die später von Blak sehr erweitert wurde. Fr. Hoffmann erkannte zu Anfang des 18ten Jahrhunderts ihre Gegenwart in den Mineral-Wassern. Die saure Natur des kohlensauren Gases bestimmte zuerst Bergmann, und Lavoisier bewies, dafs dieses Gas aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehe. Das quantitative Verhältnifs der Bestandtheile wurde in neueren Zeiten vorzüglich von Clement und Desormes, Tenant, Allen und Pepis und Th. von Saussure untersucht.

Natürliches Vorkommen. — Die Kohlensäure findet sich ungemein häufig in der Natur. Sie kömmt vorzüglich in der atmosphärischen Luft vor; flüssig in den Sauerwassern und in kleiner Menge in jedem Wasser. An Basen gebunden findet sie sich in gröfster Menge im kohlensauren Kalk: als gemeiner Kalkstein (ganze Gebirge bildend), als Marmor, Kalkspath, Kreide u. s. w. Ferner im kohlensauren Natron, in der kohlensauren Bittererde, im kohlensauren Ammoniak und mehreren kohlensauren Metall-Salzen.

Bereitung. — Man bedient sich zur Gewinnung der Kohlensäure immer des kohlensauren Kalks. Gröblich gestofsene Stüke von Kalkstein, Marmor oder Kalkspath wer-

den im Kleinen in einer Entbindungsflasche nach und nach mit verdünnter Salzsäure übergossen, so lange sich noch kohlensaures Gas ausscheidet, welches man über Wasser auffängt. — Soll das Gas in gröfserer Quantität dargestellt werden, so bringt man den gröblich gestofsenen kohlensauren Kalk in eine gehörig geräumige Flasche, übergiefst ihn mit Wasser, so dafs er beiläufig ½ Zoll hoch damit bedekt ist, und befestigt vermittelst eines Korks in den Hals der Flasche eine mit einem Becher versehene gerade Glasröhre, welche einige Linien tief in die Flüssigkeit taucht. (Fig. 7.) Durch diese Röhre wird allmählig, in Zwischenräumen, Salzsäure auf den kohlensauren Kalk gegossen, bis endlich bei Ueberschufs der Säure keine Gasentwiklung mehr statt findet. Die Ausscheidung der Kohlensäure erfolgt schon in der Kälte.

Theorie. — Die Salzsäure giebt ihr Chlor an das Calcium des Kalks ab, wodurch Chlor-Calcium entsteht, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Der Sauerstoff des Kalks bildet mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser. Durch diese Zersetzungen wird das kohlensaure Gas frei. — Man wendet den kohlensauren Kalk nur gröblich gestofsen nicht fein gepulvert an, weil im letztern Falle die Einwirkung der Salzsäure viel zu heftig, zu rasch wäre, so dafs ein starkes Aufschäumen und Uebersteigen der Masse entstehen würde. Aus demselben Grunde, damit die Operation nicht zu stürmisch vor sich gehe, giefst man auch die Salzsäure nur nach und nach zu. Wenn man nur kleine Mengen Kohlensäure gewinnen will, kann auch statt Salzsäure verdünnte Schwefelsäure genommen werden. Es entsteht dann schwefelsaurer Kalk und die Kohlensäure wird frei. Die Anwendung der Schwefelsäure hat aber den Nachtheil, dafs der schwer lösliche neugebildete schwefelsaure Kalk (Gips) sich zu Boden setzt und dadurch den noch unzerlegten kohlensauren Kalk mit einer Kruste überzieht, welche die weitere Einwirkung der Schwefelsäure, die vollständige Ausscheidung der Kohlensäure hindert. Die Anwendung der Salzsäure, welche wegen der

leichten Löslichkeit des neugebildeten Chlor-Calciums diesen Uebelstand nicht hat, ist also in jedem Falle zwekmäfsiger.

Eigenschaften. — Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. Es ist nicht permanent elastisch, sondern kann durch sehr starken Druk, nach der gewöhnlichen Methode, ohne Wasser tropfbar-flüssig gemacht werden. Es röthet die Lakmustinktur; die Röthung verschwindet allmählig an der Luft. Sein spez. Gewicht beträgt 1,5196 nach Biot und Arago. Ein Liter wiegt nach Thenard bei 18° und 28'' Bar. 1,8226 Gramm. Das kohlensaure Gas ist nicht fähig das Athmen zu unterhalten; es wirkt jedoch mehr privativ als direkt schädlich auf die Respiration. In gröfsern Mengen geathmet bewirkt die Kohlensäure allerdings Entzündung der Lungen, diese ist aber nicht so bedeutend, dafs man ihr vorzugsweise die nachtheilige Wirkung des Gases zuschreiben könnte. Brennende Körper erlöschen sogleich in kohlensaurem Gas, ohne dafs sich dasselbe dabei entzündet. Mit Kalkwasser gerüttelt bildet die Kohlensäure einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der in Ueberschufs von Kohlensäure als saurer kohlensaurer Kalk wieder löslich ist.

Durch den elektrischen Funken zerfällt das kohlensaure Gas in Sauerstoff und Kohlenoxydgas. Kalium entzieht ihm in der Hitze allen Sauerstoff und verwandelt sich in Kaliumoxyd, während zugleich Kohlenstoff abgeschieden wird. Diese Zersetzungen, dann die Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung von Diamant oder Kohle in Sauerstoffgas beweisen schon ihre Zusammensetzung.

Bestandtheile. — 27,38 Kohlenstoff, 72,62 Sauerstoff in 100, nach Th. von Saussure. — Oder 1 Misch. Gew. Kohlenstoff und 2 Misch. Gew. Sauerstoff = 27,6436. Dieses Verhältnifs der Misch. Gew. ergiebt sich theils aus der Vergleichung der Progression, theils besonders daraus dafs bei den kohlensauren Salzen der Sauerstoff der Säure sich zu jenem der Base verhält wie 2 : 1.

Wäfsrige Kohlensäure.

Das kohlensaure Gas vereinigt sich ziemlich leicht mit dem Wasser. 1 Volum kaltes Wasser nimmt unter dem gewöhnlichen Luftdruk sein gleiches Volum kohlensaures Gas auf.

Um diese Verbindung auf eine möglichst einfache Weise darzustellen verfährt man folgendermafsen. Man entwikelt kohlensaures Gas nach der bekannten Methode und leitet dieses zuerst in eine Flasche, in welcher sich gepulverter Kalk (Kreide) in Wasser umgerührt befindet. Diefs hat den Zwek die Kohlensäure vollständig von Salzsäure zu befreien, die sich allenfalls mit ihr verflüchtiget hat. Das reine kohlensaure Gas läfst man nun in dem pneumetischen Apparat in eine umgestürzte mit kaltem Wasser gefüllte Flasche strömen, bis diese etwas mehr als zur Hälfte mit dem Gase angefüllt ist. Man verschliefst nun die Flasche unter dem Wasserspiegel mit einem Kork und rüttelt hierauf die Flüssigkeit stark um. Das kohlensaure Gas wird vom Wasser absorbirt. Um diese Absorbtion zu erleichtern, lüftet man von Zeit zu Zeit den Kork etwas, wodurch atmosphärische Luft in die Flasche tritt, den Raum über dem kohlensauren Wasser einnimmt und durch den Druk auf dasselbe die Lösung des kohlensauren Gases befördert. (Von der Bereitung des kohlensauren Wassers zur Nachbildung der Säuerlinge weiter unten.)

Eigenschaften der wäfsrigen Kohlensäure. — Sie ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die beim Rütteln oder Umgiefsen perlt und schäumt (indem sich Bläschen von kohlensaurem Gas emtwikeln), und einen säuerlichen stechenden Geruch besitzt. Ihr Geschmak ist eigenthümlich prikelnd und schwach sauer. Sie röthet die Lakmustinktur stark. Kalkwasser fällt sie reichlich weifs, und der Niederschlag ist leicht auflöslich in Ueberschufs des kohlensauren Wassers. In der Siedhitze und beim Ge-

frieren entwikelt sich alle Kohlensäure aus ihrer Lösung in Wasser. Auch durch bloſses Aussetzen an die Luft oder durch Lösung verschiedener Stoffe in dem kohlensauren Wasser entweicht die Kohlensäure gröſstentheils.

Anwendung. — Die Kohlensäure findet im gasförmigen Zustande nur eine untergeordnete medizinische Anwendung. Man hat sie mit atmosphärischer Luft gemengt zum Einathmen bei der Lungenschwindsucht empfohlen. Sehr ausgedehnt und wichtig aber ist ihre Benützung in den natürlichen und künstlichen Sauerwassern. Man gebraucht sie in diesen Lösungen besonders als Reizmittel der Verdauungs- und Harnorgane, zur Verbesserung krankhafter Secretionen und zur Beförderung des hämorhoidal und Monatsflusses.

Die häufige medizinische Anwendung der Säuerlinge veranlaſste die künstliche Darstellung derselben. Man hat zu diesem Zweke sehr verschiedenartige Apparate erdacht. Ich beschränke mich darauf, nur einen sehr empfehlenswerthen näher zu beschreiben und einige Schriften anzugeben, in welchen man noch andere gute Vorrichtungen zu diesem Behufe erläutert findet. Ich entnehme die folgende Beschreibung des Apparates zur künstlichen Darstellung der Sauerwasser der Chemie von THENARD.

Ein Haupttheil dieses Apparates ist ein Cylinder von Messing (Fig. 8. a.), der auf einem hölzernen Gestell befestiget wird. Auf dem obern Theil dieses Cylinders ist ein Hahn b. angeschraubt, und am untern Ende ein zweiter Hahn c., der mit einer langen Röhre in Verbindung gesetzt werden kann, wodurch man das Wasser in die Flaschen abläſst. Diese Röhre muſs so lang sein, daſs sie bis auf den Boden der Flaschen herabreicht, damit das Wasser beim Ausflieſsen möglichst wenig in Bewegung komme und dadurch keine Kohlensäure entwikle. — Der zweite Haupttheil des Apparates ist eine Pumpe, deren Stiefel d. auf den Dekel des Cylinders geschraubt werden kann, und dessen Fuſs mit einem Hahn e versehen ist. Der Pumpenstiefel hat zwei Ventile, eines bei f., welches sich öffnet, wenn

der Pistill in die Höhe gezogen wird und sich schliefst, wenn man ihn herabdrükt; ein zweites bei g, das sich beim Senken des Kolbens öffnet, und beim Hinaufziehen desselben schliefst. Der Pumpenstiefel steht ferner mit einer gut verzinnten kupfernen Röhre h. in Verbindung, die sich in einen mit vielen kleinen Löchern durchbohrten Trichter i. endigt, ähnlich den Trichtern an den Giefskannen. An der Stelle des Pumpenstiefels, wo sich die Klappe f. befindet, kann eine Blase angeschraubt werden, welche vermittelst des Hahns k. geöffnet oder verschlossen wird, oder man kann an dieser Stelle auf irgend eine andere zwekmäfsige Weise das kohlensaure Gas einströmen lassen. — Wenn man sich nun dieses Apparates bedienen will, löst man zuerst die Salze, welche das Sauerwasser enthalten soll, in gemeinem Wasser auf, schraubt die Pumpe ab, öffnet den Hahn b. und füllt den Cylinder vermittelst eines Trichters, der auf die Oeffnung der Röhre h. gebracht wird. Die atmosphärische Luft des Gefässes nimmt durch den geöffneten Hahn Ausgang. Man schliefst nun diesen Hahn, schraubt die Pumpe auf, zieht den Pistill in die Höhe und läfst das Gas durch den geöffneten Hahn k. in den leeren Raum des Pumpenstiefels strömen. Man drükt nun den Pistill herab. Das kohlensaure Gas nimmt seinen Weg durch die Röhre h. in den Cylinder. Es ist genöthigt aus den kleinen Oeffnungen des Trichters herauszutreten, wodurch es in sehr kleine Bläschen vertheilt wird. Dadurch, dafs es in so kleinen Bläschen mit dem Wasser in Berührung kömmt, wird seine Lösung ungemein befördert. Wenn sich auch durch sehr starken Druk kein Gas mehr einpressen läfst, unterbricht man die Operation und füllt das Wasser in Flaschen. — Durch diesen Apparat kann man bis sechs Volume kohlensaures Gas mit dem Wasser verbinden.

Andere Vorrichtungen zur Bereitung von kohlensauren Wassern sind noch vorzüglich die von Gahn (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler. I. 528.), von Struve (Dinglers polytechnisches Journ. XVIII. 173.), von

Planche, Boullay und Boudet (Dingl. polytechn. Journ. XXI 501.) und von Simonin (*Journ. de Pharmacie.* XI. 206.) — Ich mufs die Beschreibung dieser Apparate des Raumes wegen übergehen und auf die angeführten Schriften verweisen.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Kohlenstoff in mehrfachen Verhältnissen. Von diesen Verbindungen verdient nur eine hier kurze Erwähnung.

Kohlenwasserstoffgas.

Oelbildendes Gas.

Bereitung. — Man gewinnt dieses Gas, welches sich nicht in der Natur findet, im Kleinen in den Laboratorien durch Erhitzen von 1 Theil konzentrirtem Alkohol mit 4 Theilen gemeiner Schwefelsäure. Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Gegen das Ende der Operation wird die Masse durch sich abscheidende Kohle ganz schwarz gefärbt, sie bläht sich stark auf und es entwikelt sich schweflige Säure in reichlicher Quantität. Man mufs nun entweder die Operation unterbrechen oder das erhaltene Gas durch Rütteln mit kaltem Wasser von der schwefligen Säure befreien.

Theorie. — Man kann den Alkohol als zusammengesetzt betrachten aus Kohlenwasserstoff und Wasser. Erhitzt man ihn nun mit Schwefelsäure, so zieht diese das Wasser vermöge ihrer grofsen Verwandtschaft zu demselben an und macht dadurch das Kohlenwasserstoffgas frei. Durch diese Betrachtungsweise wird die Theorie sehr vereinfacht. Nimmt man, was wohl richtiger ist, an, der Kohlenwasserstoff und das Wasser seien nicht schon gebildet, sondern nur in ihren Elementen im Alkohol zugegen, so würde sich erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure Wasser bilden und der frei gewordene Kohlenstoff und Wasserstoff sich dann zum ölbildenden Gas vereinigen. — Die Nebenprodukte, Kohle und schweflige Säure, erzeugen sich, indem ein Antheil Schwefelsäure an den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs 1 Mischungsgewicht Sauerstoff abgiebt und Wasser bildet;

dadurch mufs Kohle frei werden und die Schwefelsäure sich in schweflige Säure verwandeln. Aufser diesen beiden Nebenprodukten entstehen bei dieser Operation ohne Zweifel noch einige andere, die aber bis jetzt noch nicht gehörig untersucht sind.

Eigenschaften. — Das Kohlenwasserstoffgas ist farblos und permanent elastisch. Es hat einen widerlichen brenzlichen Geruch, und ist nicht fähig das Athmen und die Verbrennung zu unterhalten. Es brennt aber selbst mit gelblich-weifser Flamme, die heller leuchtet als die aller übrigen Gase. Bei dieser Verbrennung bildet sich Wasser und Kohlensäure. Das spez. Gew. des Kohlenwasserstoffgases beträgt 0,9709 nach Thomson. — Kaltes Wasser löst $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ seines Volums von diesem Gase auf. Mit Sauerstoff gemengt und entzündet explodirt es mit grofser Heftigkeit. Durch anhaltendes Electrisiren zerfällt es in Kohle und in Wasserstoffgas, welches das doppelte Volum des Kohlenwasserstoffgases einnimmt. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Hindurchleiten durch eine glühende Porzellanröhre. Mit Chlorgas gemengt bildet es eine dreifache ölartige Verbindung; daher die Benennung ölbildendes Gas.

Bestandtheile: 85,84 Kohlenstoff 14,16 Wasserstoff; oder 1 Volum Kohlenstoffdampf und 2 Volume Wasserstoffgas.

Das ölbildende Gas findet keine direkte Anwendung in der Medizin und Pharmacie. Es ist jedoch auch hier von Interesse, da es sich bei der Verbrennung aller gewöhnlichen Brennmaterialien bildet und vorzugsweise die hellleuchtende Flamme derselben hervorbringt; ferner da es bei der troknen Destillation der organischen Substanzen erzeugt wird. Auch zur Theorie der Aetherbildung ist eine nähere Kenntnifs dieses Gases nöthig. (Sehr wichtige technische Anwendung des ölbildenden Gases zur Gasbeleuchtung).

Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff noch eine zweite gasförmige Verbindung, welche nur halb so viel Kohlenstoff als das ölbildende Gas enthält, das gemeine Koh-

lenwasserstoffgas oder die Sumpfluft. — Dieses Gas findet sich vorzüglich in den Gruben der Kohlenbergwerke und in der Luft über Sümpfen. Es kann hier nicht näher betrachtet werden.

Endlich sind auch mehrere organische Körper binäre Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Hieher gehören: zwei ätherischölige Substanzen und eine feste, kampherartige Verbindung, welche durch Compression des aus Oel bereiteten Kohlenwasserstoffgases gewonnen werden. Das Naphtalin, eine krystallinische kampherartige Substanz, die sich bei der troknen Destillation der Steinkohlen bildet. Das Steinöl von Amiano im Herzogthum Parma. Das Terpentinöl, das Citronenöl, die Krystalle, welche sich in der Kälte aus dem Rosenöl abscheiden, und das Weinöl, ein ätherisches Oel, das sich bei der Aether-Bereitung erzeugt. Ich werde bei den organischen Stoffen auf einige von diesen Substanzen zurükkommen.

Unter allen diesen Verbindungen haben wenigstens drei eine ganz gleiche Zusammensetzung: das ölbildende Gas, das flüchtigste von den Oelen aus dem komprimirten Oelgas, und die Krystalle des Rosenöls. (Vielleicht auch noch eine vierte, das Weinöl.) Diese Körper unterscheiden sich blos durch einen verschiedenen Grad der Verdichtung ihrer Elemente.

Mit dem Stikstoff bildet der Kohlenstoff nur eine Verbindung das

Cyan.

Cyangas. Cyanogen. Blaustoff. — *Cyanium. Cyanogenium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Das Cyan wurde von Gay-Lussac 1815 im Cyan-Quecksilber entdekt und genau untersucht. Er gab ihm seinen Namen darum, weil es der Hauptbestandtheil der unter der Benennung Berlinerblau gebräuchlichen blauen Farbe ist. Gay-Lussac zog es mit Recht vor diesem Körper einen Trivialnamen zu geben. Er bildet nemlich mit den meisten nichtmetalli-

schen Stoffen Verbindungen analog eines Elementes. Diese Verbindungen würden viel zu lange und zu harte Namen erhalten haben, wenn das Cyan Kohlen-Stikstoff genannt worden wäre. — Das Cyan findet sich nicht im isolirten Zustande in der Natur, wohl aber nicht selten in Verbindung mit Wasserstoff als Blausäure. Es erzeugt sich auch beim Glühen von Stikstoff und Kohlenstoff haltigen organischen Körpern mit den Oxyden der Alkalimetalle, wobei Cyanmetalle entstehen.

Bereitung. — Die Gewinnung des Cyangases geschieht immer aus dem troknen Cyanqueksilber. Man erhitzt diese Verbindung in einem kleinen Retörtchen; sie zerfällt in metallisches Queksilber, das sich sublimirt und in Cyangas, welches über Queksilber aufgefangen werden mufs.

Eigenschaften. — Das Cyan ist ein farbloses, nicht permanent-elastisches Gas. Es kann durch Druk und Erkältung nicht nur tropfbar flüssig, sondern nach Bussy selbst fest werden, wobei es in Nadeln krystallisirt. Sein Geruch ist eigenthümlich, widrig und betäubend. Es scheint als narkotisches Gift auf den Organismus zu wirken. Bei Annäherung eines flammenden Körpers verbrennt es mit violetter Flamme unter Bildung von Kohlensäure und Stikgas. Sein spez. Gew. ist 1,806. Das Cyangas löst sich ziemlich leicht in Wasser; dieses absorbirt nemlich bei 20° und unter dem gewöhnlichen Luftdruk 4 ½ Volum Cyan. In der Lösung zersetzt es nach einiger Zeit das Wasser und wird zu cyaniger Säure und Blausäure (Hydrocyansäure); die Flüssigkeit röthet daher Lakmus. (Die neugebildeten Säuren erleiden dann weitere Zersetzungen, wovon zum Theil später die Rede sein wird.) — Durch den electrischen Funken zerfällt das Cyan in Kohlenstoff und Stikstoff. — Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet verwandelt es sich in 2 Volume kohlensaures Gas und 1 Volum Stikgas. — Das Cyan kann sich fast mit allen nichtmetallischen Elementen zu dreifachen Verbindungen vereinigen. Mit den Metallen bildet es die Cyanmetalle.

Bestandtheile. — 100 Theile Cyan enthalten nach GAY-LUSSAC: 53,9 Stikstoff und 46,1 Kohlenstoff. Oder 1 Misch. Gew. Stikstoff; 2 M. Gew. Kohlenstoff = 24,1390.

Das Cyan findet im isolirten Zustande keine medizinische Anwendung; eine sehr wichtige aber mit Wasserstoff verbunden in der Blausäure. Auch in mehreren Cyanmetallen hat es für Medizin nnd Pharmacie Interesse.

(Die Verbindungen des Cyans mit den nichtmetallischen Elementen werden wir später bei den mehrfachen Verbindungen des Kohlenstoffs betrachten)

Der Kohlenstoff verdindet sich ferner mit Chlor, Brom und Jod. Diese Verbindungen sind nicht offzinell. Mit dem Phosphor hat man ihn noch nicht vereinigt. — Mit dem Schwefel aber bildet der Kohlenstoff eine Verbindung, die ich kurz erwähnen will.

Schwefel-Kohlenstoff.

Kohlenschwefel. Schwefel-Alkohol. — *Carbonium sulphuratum. Alcohol sulphuris.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Körpers machte LAMPADIUS im Jahre 1796. Später wurde er von CLEMENT und DESORMES, besonders aber von BERZELIUS und MARCET untersucht. — Er findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Nach der Methode von LAMPADIUS erhält man den Schwefelkohlenstoff durch Destillation von 4 Theilen Schwefelkies oder noch besser Wasserkies (doppelt Schwefeleisen) mit einem Theil Kohle in irdenen Retorten mit Vorlagen. Die Operation erfordert eine heftige Glühhitze. Das zweite Misch. Gew. Schwefel des Schwefel- oder Wasserkieses wird frei, kömmt im Momente der Ausscheidung mit dem Kohlenstoff in Berührung und bildet damit Schwefelkohlenstoff, der sich verflüchtiget und in der kalt gehaltenen Vorlage wieder kondensirt. Das erhaltene Präparat mufs, weil es etwas Schwefel aufgelöst hält, einer

nochmaligen Destillation bei gelinder Wärme in Glasretorten unterworfen worden. — Man kann auch Schwefelkohlenstoff gewinnen durch unmittelbares Erhitzen von Schwefel mit Kohle. BRUNNER hat kürzlich eine zwekmäfsige Vorrichtung beschrieben, um das Präparat nach dieser Methode in grofsen Quantitäten zu erhalten.

Zwei Graphit-Tiegel werden durch Abschleifen mit den Rändern genau aufeinander gepafst. (Fig. 9. a.) Der obere wird mitten im Boden durchbohrt und in die Oeffnung eine gerade thönerne Röhre bb. gekittet, die mit dem Rand c. auf der Oeffnung aufliegt, weit über den Ofen hinausgeht, und bis auf 1 Zoll an den Boden des untern Tiegels reicht. In der Nähe des Bodens vom obern Tiegel macht man eine zweite Oeffnung, in welche eine gekrümmte Röhre von Thon dd. befestigt wird, die man durch einen gläsernen Vorstofs verlängeren kann. Die Röhre dd. steht auf die gewöhnliche Weise mit einer Flasche in Verbindung, an welche man noch eine gerade Sicherheitsröhre ankittet. Man füllt nun die Tiegel bis gegen die Röhre dd. hin mit ½ Cubikzoll grofsen Holzkohlen und erhitzt bis zum starken Rothglühen. Wenn kein Wasser mehr verdampft und der innere Raum des Apparates glüht trägt man durch die gerade Röhre bb. kleine, beiläufig 1'' lange und ½'' dike Schwefelstangen ein, und verschliefst die Röhre mit einem Kork. Man wartet etwa eine Minute, ehe wieder ein neues Stük eingetragen wird. Der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt sich und wird in der kalt gehaltenen Flasche wieder kondensirt Das Präparat mufs wie vorhin rektifizirt werden.

E i g e n s c h a f t e n. — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von eigenthümlichem äufserst widrigem Geruch und scharfem, stechendem Geschmak. Das spez. Gew. des Schwefelkohlenstoffs ist nach BERZELIUS und MARCET 1,272; er sinkt in Wasser in Form von ölartigen Tropfen zu Boden. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr flüchtig; er siedet schon bei 40° bis 45° C, und bringt daher bei seiner Verdampfung

eine grofse Kälte hervor. Bei — 52° gefriert er noch nicht. An der Luft entzündet er sich bei Annäherung eines flammenden Körpers und verbrennt mit blauer Flamme unter Bildung von kohlensaurem und schwefligsaurem Gas. — In Wasser ist er unlöslich; er löst sich aber in Alkohol, Aether und in Oelen.

Bestandtheile. — **15,17** Kohlenstoff, **84,83** Schwefel, in **100** nach Berzelius und Marcet. Oder **1** Misch. Gew. Kohlenstoff, 2 Misch. Gew. Schwefel.

Anwendung. — Man hat den Schwefelkohlenstoff in neuern Zeiten als Reizmittel des Nervensystems empfohlen, und seine Eigenschaften versprechen auch wirklich nicht unbedeutende Arzneikräfte.

Mit dem Selen, Bor und Fluor ist der Kohlenstoff noch nicht vereinigt worden.

Mehrfache Verbindungen des Kohlenstoffs.

Einige binäre Verbindungen des Kohlenstoffs haben die interessante Eigenschaft sich mit andern nichtmetallischen Elementen zu dreifachen oder vierfachen Verbindungen zu vereinigen. Ich will die wichtigsten dieser zusammengesetzteren Stoffe aufzählen, aber nur jene näher betrachten, welche medizinisches oder pharmaceutisches Interesse haben.

Kohlenoxydgas mit Chlor.

Diese Verbindung, das Chlor-Kohlenoxyd oder sogenannte Phosgengas bildet sich beim Aussetzen eines Gemengs von gleichen Volumen Kohlenoxydgas und Chlorgas an das Sonnenlicht. Sie ist nicht offizinell.

Kohlenwasserstoff mit Chlor.

Wenn man ein Gemeng von gleichen Volum-Theilen ölbildendem Gas und Chlorgas einige Zeit ruhig hinstellt, so

bildet sich eine dreifache ölartige Verbindung, welche durch Waschen mit Wasser von etwas anhängender Salzsäure gereinigt wird. Diese Verbindung ist, wie besonders aus den Versuchen von VOGEL (KASTNERS Archiv. VII. 343.) hervorzugehen scheint, identisch mit dem sogenannten schweren Salzäther, und daher offizinell in ihrer Lösung in Weingeist. Wir wollen zuerst die dreifache Verbindung im reinen Zustande, und dann ihre Lösung betrachten.

Chlor-Kohlenwasserstoff.

Oel des ölbildenden Gases. Schwere Salznaphta.

Eigenschaften. — Farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, ätherartigem Geruch und scharfem, beifsendem Geschmak. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,2201 und sie kocht bei 66,7. — Der Chlor-Kohlenwasserstoff verbrennt an der Luft mit grüner Flamme unter Abscheidung von Kohle und Bildung von stechenden salzsauren Dämpfen. Im Wasser löst sich diese Verbindung etwas weniges auf; im Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. — Sie besteht aus 1 Volum ölbildendem Gas und aus 1 Volum Chlorgas.

(Die sogenannte schwere Salznaphta unterscheidet sich besonders von dem Oel des ölbildenden Gases durch ein etwas geringeres spez. Gewicht, einige Verschiedenheit im Geruch, und gröfsere Flüchtigkeit. Es ist nach den Versuchen von A. VOGEL mehr als wahrscheinlich, dafs diese Verschiedenheiten von einigen fremden Beimengungen herrühren.)

Wir gehen nun zur offizinellen Lösung des Chlor-Kohlenwasserstoffes in Weingeist über.

Salznaphta-Weingeist. Versüfster Salzgeist. — *Spiritus muriatico-äthereus. Spiritus salis dulcis.*

Bereitung. — Die preufsische Pharmacopoe schreibt zur Darstellung dieses Präparates folgendes Verfahren vor: 16 Unzen Chlor-Natrium (Kochsalz) werden gepulvert und

mit 6 Unzen gestofsenem Braunstein gemengt in eine Retorte eingetragen. Man übergiefst die Masse mit 12 Unzen gemeiner Schwefelsäure, die vorher mit 48 Unzen höchst rectificirten Weingeistes vorsichtig gemischt wurden. Man legt eine Vorlage an und destillirt bis 36 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind. Das Präparat wird endlich über eine Unze reine (gebrannte) Bittererde rektificirt, d. h. einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Theorie. — Durch die Aufeinanderwirkung von Chlor-Natrium, Braunstein und Schwefelsäure entwikelt sich nach der bekannten Weise Chlor. Dieses wirkt nun auf den Weingeist, der wie schon oben erwähnt wurde, aus Kohlenwasserstoff und Wasser zusammengesetzt betrachtet werden kann. Das Chlor vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff von einem Antheil Weingeist und bildet Chlor-Kohlenwasserstoff. Dieser verflüchtiget sich zu gleicher Zeit mit dem überschüssigen unzersetzt gebliebenem Weingeist, und kondensirt sich demselben gelöst in der Vorlage. Gewöhnlich geht auch mit dem Präparat etwas Salzsäure über, daher die Rectification über Bittererde. — Aufser diesen Hauptprodukten bilden sich bei dieser Operation noch einige Nebenprodukte, welche aber noch nicht genau untersucht sind.

Eigenschaften. — Der versüfste Salzgeist der Offizinen ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem Geruch und scharfem, brennendem Geschmak. Sein spez. Gew. varirt zwischen 0,835 bis 0,845. Im reinen Zustande röthet er Lakmus nicht. — Mit Wasser gemischt trübt er sich unter Abscheidung von Chlor-Kohlenwasserstoff (schwerer Salznaphta). In Weingeist und Aether löst er sich sehr leicht.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Präparat ziemlich selten in der Medizin als Reizmittel des Nervensystems, analog dem Aether und den Naphta-Arten.

Brom mit Kohlenwasserstoff.

Diese dem Oel des ölbildenden Gases analoge Verbindung ist nicht offizinell. Ebenso die Verbindung von

Jod mit Kohlenwasserstoff.

Wir haben früher gehört, dafs das

Cyan mit nichtmetallischen Elementen

sich zu verbinden fähig sei. — Es bildet mit Sauerstoff die cyanige Säure und die Knallsäure, welche bei verschiedenen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung haben, dann die Cyansäure. — Mit Wasserstoff die Hydrocyansäure oder Blausäure. Ferner Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und vielleicht mit Phosphor. — Unter diesen Verbindungen kann hier nur die Blausäure als offizinell näher betrachtet werden.

Blausäure.

Hydrocyansäure. — *Acidum borussicum. Acidum hydrocyanicum. Acidum zooticum.*

Geschichte. — Die Entdekung der Blausäure machte Scheele 1782. Im reinen, wasserfreien Zustande stellte sie zuerst Gay-Lussac 1815 dar, und bewies, dafs sie aus Cyan und Wasserstoff bestehe. Wir erhielten ferner wichtige Untersuchungen über diese Säure von Berthollet, Ittner, Proust und Porret.

Natürliches Vorkommen. — Die Blausäure findet sich in der Natur in den Pflanzen der Gattung *Prunus* und *Amygdalus*, immer in Begleitung eines ätherischen Oels. So trifft man sie z. B. in den Blättern des Kirschlorbeers, des *Prunus Laurocerasus*; in der Rinde der Traubenkirsche,

Prunus Padus; in den Kernen der Früchte von *Prunus Avium, Cerasus, domestica, armeniaca* und *spinosa.* Ferner in den bittern Mandeln, von *Amygdalus communis, Variet. amara,* und in den Pfirsichkernen, von *Amygdalus persica.* Die Blausäure kömmt zwar bei diesen Pflanzen in den angegebenen Theilen in gröfster Menge vor, aber doch nicht ausschliefslich, sondern meistens in der ganzen Pflanze verbreitet. — Sie bildet sich bei der troknen Destillation Stikstoff haltiger, z. B. thierischer, organischer Substanzen; daher ihre Benennung thierische Säure, *Acidum zooticum.*

Bereitung. — Man gewinnt die reine, wasserfreie Blausäure durch Zersetzung des Cyan-Queksilbers mit konzentrirter, wäfsriger Salzsäure. Zu diesem Zweke werden 3 Theile Cyan-Queksilber in eine kleine Retorte gebracht und mit 2 Theilen rauchender Salzsäure übergossen. An den Hals der Retorte befestigt man eine Glasröhre, in welche man gegen die Retorte zu Stüke von kohlensaurem Kalk (Marmor, Kalkspath) legt und gegen das andere Ende hin frisch ausgeglühtes Chlor-Calcium. Die Röhre wird mit einer kleinen Flasche oder Vorlage in Verbindung gesetzt, welche in Eis oder in einer kalt machenden Mischung steht. — Man erhitzt das Gemisch in der Retorte. Die Salzsäure giebt ihr Chlor an das Queksilber ab und bildet doppelt Chlor-Queksilber. Das Cyan vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Blausäure. Diese Säure verflüchtiget sich, tritt ihr Wasser an das Chlor-Calcium in der Röhre ab und kömmt wasserfrei in die Vorlage, wo sie kondensirt wird. Sollte etwas Blausäure sich in der Röhre ansammeln, so verdampft man sie leicht durch gelindes Erhitzen der Röhre mit einigen glühenden Kohlen. — Die Anwendung des kohlensauren Kalks hat den Zwek, die Verunreinigung der Blausäure mit Salzsäure zu verhindern. Wenn sich nemlich etwas Salzsäure unzersetzt verflüchtigt, wird sie durch Bildung von Chlor-Calcium von dem kohlensauren Kalk zurükgehalten.

Eigenschaften. — Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem stechendem, be-

täubendem Geruch und widerlich scharfem Geschmak. Sie ist das heftigste narkotische Gift, das man kennt. Ein Tropfen reiner, wasserfreier Blausäure vermag einen starken Hund zu tödten. Ihr spez. Gew. beträgt 0,6969 bei 18°. Sie siedet bei 26,5 und gefriert bei — 15° in kleinen Nadeln. Das Gefrieren der Blausäure kann auch durch die Kälte erfolgen, welche sie bei ihrer eigenen Verdampfung hervorbringt. Sie röthet die Lakmustinktur. Die wasserfreie Blausäure zersetzt sich in kurzer Zeit am Lichte, ja selbst, doch langsamer, in der Dunkelheit. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann braun; endlich bildet sich ein braunschwarzer Bodensatz von Stikstoff-Kohle und die Lösung enthält blausaures Ammoniak. Ein Antheil Blausäure zerfällt also in Stikstoff und Wasserstoff, welche sich miteinander zu Ammoniak vereinigen, und in Kohlenstoff, welcher mit etwas Stikstoff verbunden, abgeschieden wird. Ein zweiter Antheil Blausäure bleibt unzersetzt und bildet mit dem neuentstandenen Ammoniak blausaures Ammoniak. In Wasser und Weingeist löst sich die Blausäure in jedem Verhältnifs. Mit den oxydirten Basen bildet sie keine Salze, sondern Cyanmetalle und Wasser. Leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt sie in Cyangas und Wasserstoffgas (mit wenig Stikgas).

Bestandtheile. — 100 Theile Blausäure enthalten nach Gay-Lussac: 51,85 Stikstoff, 44,45 Kohlenstoff, 3,70 Wasserstoff. — Oder: 1 Volum Cyangas und 1 Volum Wasserstoffgas. — Oder endlich: 1 Misch. Gew. Cyangas und 1 Misch. Gew. Wasserstoffgas.

Die Blausäure äufsert im wasserfreien Zustande eine viel zu heftige Wirkung auf den Organismus, als dafs sie medizinisch angewandt werden könnte. Eine sehr wichtige Anwendung aber findet sie mit Wasser oder Weingeist verdünnt.

Wäfsrige Blausäure.

Seit die Blausäure medizinische Anwendung erhalten hat sind verschiedenartige Methoden zu ihrer Bereitung im ver-

dünnten Zustande vorgeschlagen worden. Diese lassen sich jedochauf zwei Hauptverfahrungsarten reduziren: die Bereitung aus Cyan-Eisenkalium und die Darstellung aus Cyan-Queksilber.

1. Bereitung der verdünnten Blausäure aus Cyan-Eisenkalium nach Ittner. — 4 Unzen Cyan-Eisenkalium (blausaures Eisenkali) werden fein gepulvert, in eine geräumige Retorte gebracht, und mit 2 Unzen nordhäuser Schwefelsäure übergossen, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt wurde. Man legt eine Vorlage an, in welcher sich 6 Unzen Alkohol befinden, und erhitzt die Retorte gelinde bis die rükständige Masse beinahe troken ist. Die übergegangene Blausäure ist mit etwas schwefliger Säure verunreinigt; sie mufs daher über eine kleine Quantität gebrannter Bittererde rectificirt werden. Bei dieser zweiten Destillation bringt man in die Vorlage abermals 2 Unzen Alkohol, und setzt die Operation nur so lange fort bis das Destillat gerade 8 Unzen beträgt.

Theorie. — Bei der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Cyan-Eisenkalium erfolgt Zersetzung des Wassers. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium zu Kaliumoxyd (Kali) und dieses mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali. Der Wasserstoff des zersetzten Wassers vereinigt sich mit dem Cyan des Cyankaliums zu Hydrocyansäure, Blausäure, welche sich verflüchtiget. Aus dem Cyaneisen des Cyan-Eisenkaliums wird keine Blausäure abgeschieden, das Cyankalium also ist die einzige Quelle derselben. — Aufser diesen Hauptprodukten bilden sich noch einige Nebenbestandtheile, deren Entstehung wir ebenfalls betrachten müssen. Es entwikelt sich nemlich schweflige Säure und der Rükstand in der Retorte färbt sich blau. Die schweflige Säure wird gebildet, indem eine Portion Schwefelsäure an einen Antheil Eisen des Cyaneisens Sauerstoff abgiebt. So entstehen, aufser der schwefligen Säure, noch Eisenoxyd, und indem das einfach Cyaneisen des Cyan-Eisenkaliums Eisen abgegeben hat, wie es scheint eine Verbindung von Eisen mit Ueberschufs

an Cyan. Das neugebildete Eisenoxyd vereinigt sich mit Schwefelsäure. Auf dieses schwefelsaure Eisenoxyd wirkt endlich ein Rest unzersetzt gebliebenes Cyan-Eisenkalium und bildet damit reines Berlinerblau, nach der Theorie, die wir später bei den Reactionen mit Cyan-Eisenkalium werden kennen lernen. Dadurch dafs man in die Vorlage statt Wasser Weingeist bringt, gewinnt man eine Blausäure, die sich viel länger hält, viel schwieriger zersetzt, als die in Wasser aufgelöste. Man hat gegen dieses Verfahren die Blausäure in Weingeist zu absorbiren eingeworfen, dafs eine solche Säure nicht gehörig kräftig narkotisch wirken könne, weil sich der Alkohol als Reizmittel der narkotischen Wirkung entgegenstelle. Ich glaube nicht, dafs diese Behauptung recht ernstlich gemeint sei. Man giebt die Blausäure immer nur zu einigen Tropfen und noch mit Wasser verdünnt. Ein Paar Tropfen verdünnter Weingeist können aber (wenn man die Wirkung nicht allenfalls homäopatisch beurtheilen will), unmöglich auch auf das empfindlichste, an geistige Getränke am wenigsten gewöhnte Subject, irgend eine bemerkenswerthe reizende Wirkung hervorbringen. Ich möchte daher immer rathen, die Blausäure mit Alkohol zu bereiten, um die Haltbarkeit derselben zu befördern. — Es ist ferner behauptet worden, die Ittnersche Blausäure sei nicht von beständig gleicher Konzentration. Diefs ist streng genommen allerdings wahr, allein der Unterschied in der Stärke ist so unbedeutend, dafs er in medizinischer Hinsicht nicht in Betracht kömmt. Die verdünnte Blausäure wirkt nemlich nicht mit so grofser Energie, dafs eine Gabe von einem oder zwei Tropfen mehr oder weniger, einen merklichen Unterschied in der Wirkung hervorbrächten. Die geringe Verschiedenheit im Konzentrationsgrade der Ittnerschen Blausäure verändert aber die Dosis nur äufserst wenig.

Die neue preufsische Pharmakopoe modificirt das Ittnersche Verfahren dahin, dafs sie nach Schrader zur Zersetzung des Cyan-Eisenkaliums Phosphorsäure statt Schwefelsäure vorschreibt. Diese Methode ist zwar weniger öko-

nomisch, hat aber den Vortheil, dafs man die Blausäure nicht zu rectificiren braucht. Man übergiefst 1 Theil Cyan-Eisenkalium in einer Retorte mit einem Gemisch von 2 Theilen Phosphorsäure von 1,125 spez. Gew. und 3 Theilen Alkohol. In die Vorlage wird noch 1 Theil Alkohol gebracht und so lange destillirt, bis der Rükstand nur noch feucht ist. Die erhaltene Lösung der Blausäure wird noch mit so viel Alkohol gemischt, dafs das Gewicht des Ganzen 6 Theile beträgt. — Wenn sich auch bei dieser Operation durch die Wirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol etwas Schwefel-Aether bildet, so schadet dieser, wegen seiner geringen Menge, der medizinischen Anwendung des Präparates nichts. Diese Blausäure der preufsischen Pharmacopoe ist weit verdünnter als die nach Ittner bereitete, so dafs sie in beiläufig dreifach gröfserer Dose angewendet werden kann.

(Die Methoden der baierschen und churhessischen Pharmacopoe unterscheiden sich von der Ittnerschen nur dadurch, dafs man durch dieselben eine Blausäure von verschiedener Konzentration erhält).

2. Bereitung der wäfsrigen Blausäure aus Cyan-Queksilber nach Proust und Vauquelin. — Man löst einen Theil Cyan-Queksilber in 8 Theilen destillirtem Wasser auf, und leitet in die Lösung, die sich in einem Glascylinder befindet, so lange einen Strom von Schwefel-Wasserstoffgas, als sich noch ein braunschwarzer Niederschlag bildet, oder bis Ueberschufs von Hydriothionsäure vorhanden ist. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs vereinigt sich mit dem Queksilber zu Schwefelqueksilber, welches den Niederschlag hervorbringt, und der Wasserstoff mit dem Cyan zu Blausäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt. — Man filtrirt und rüttelt die wasserhelle Lösung, welche neben Blausäure noch Hydrothionsäure enthält, mit etwas kohlensaurem Bleioxyd (Bleiweifs). Es bildet sich Schwefelblei, wodurch die Hydrothionsäure weggeschafft wird. Man kann diese Säure nicht durch Erhitzen der Flüssigkeit entfernen, weil sich dabei auch die Blausäure verflüchtigen würde.

Wenn eine Probe der Lösung essigsaures Blei nicht mehr bräunt, so ist die Blausäure frei von Hydrothionsäure. Man filtrirt endlich die Flüssigkeit neuerdings; das Filtrat ist die medizinische Blausäure.

Diese Methode scheint mir nicht so zwekmäfsig als die von Ittner. Sie ist einmal kostspieliger wegen dem ziemlich hohen Preis des Cyanqueksilbers. Dann liefert sie kein vollkommen reines Präparat, indem diese Blausäure immer mit etwas Schwefelblausäure verunreinigt ist. Sie hält sich ferner bei weitem nicht so lange unzersetzt, als die in Alkohol gelöste Säure. Endlich gewährt dieses Verfahren nicht den Hauptvortheil, welchen man dadurch beabsichtigte, ein Präparat von immer gleichförmiger Konzentration zu liefern. Beim Einleiten von Schwefel-Wasserstoffgas und beim zweimaligen Filtriren verflüchtiget sich nemlich immer Blausäure, und wie natürlich je nach den Umständen in veränderlicher Quantität, so dafs auch dieses Präparat bald etwas mehr, bald etwas weniger reine Säure enthält.

(Die Methode von Magendie und Trautwein zuerst wasserfreie Blausäure darzustellen und diese zum medizinischen Gebrauche mit 8 $\frac{1}{2}$ Theil Wasser zu verdünnen, läfst sich wegen der Gefahr, die mit der Bereitung der wasserfreien Säure, besonders in den Sommer-Monaten, verbunden ist, nicht allgemein empfehlen.)

Die Eigenschaften der verdünnten Blausäure kommen im Wesentlichen mit jenen der wasserfreien überein. Aufser durch andere spez. Gew. und Siedepunkte unterscheidet sie sich vorzüglich von der wasserfreien Säure durch einen weniger heftigen, mehr den bittern Mandeln ähnlichen Geruch; durch die Eigenschaft Lakmus nicht zu röthen, endlich durch eine geringere Zersetzbarkeit. Sie hält sich um so länger, je verdünnter sie ist, so dafs man eine schwache, in Alkohol gelöste Blausäure oft über ein Jahr unzersetzt erhalten kann, ohne dafs man sie an einen dunkeln Ort stellt.

Die Gegenwart von Blausäure in einer Flüssigkeit, z. B. in dem destillirten Wasser einer Blausäure haltigen Pflanze, läfst sich durch folgende Reaction nachweisen. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit zuerst mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Oxyd (Eisenvitriol-Lösung, die einige Zeit der Luft ausgesetzt war). Es zeigt sich keine Veränderung. Hierauf bringt man zu dieser Mischung Aetzkali-Lösung in geringem Ueberschufs, wodurch ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht. Wird nun endlich Salzsäure zugesetzt, so löst sich dieser Niederschlag wieder auf, und die Flüssigkeit zeigt eine blaue Farbe, oder bildet bei gröfserem Blausäure-Gehalt einen blauen Bodensatz (reines Berlinerblau). Diese blaue Färbung ist charakteristisch für die Gegenwart der Blausäure.

Die Theorie dieser Reaction ist folgende: Wenn zu dem Gemisch von Blausäure und schwefelsaurem Eisenoxydul-Oxyd, Kali in geringem Ueberschufs kömmt, so bildet sich schwefelsaures Kali und Eisenoxydul-Oxyd fällt als schmutzig grüner Niederschlag zu Boden. Die Blausäure wirkt nun theils auf das überschüssige Kaliumoxyd, bildet damit Cyankalium und Wasser, theils auf das Eisenoxydul, womit sie einfach Cyaneisen und Wasser erzeugt. Dieses Cyaneisen vereinigt sich dann mit dem Cyankalium zu Cyan-Eisenkalium (blausaurem Eisenkali). Mischt man nun endlich Salzsäure zu, so löst diese das Eisenoxyd (und das überschüssige Eisenoxydul) als Chloreisen auf, aus welchem dann das Cyaneisenkalium Berlinerblau niederschlägt. Wenn man sehr vorsichtig das Aetzkali zumischt, so kann man den Punkt treffen, dafs kein Eisenoxydul-Oxyd, sondern geradezu ein blauer Niederschlag von Berlinerblau sich bildet, so dafs es nicht nöthig wird noch Salzsäure zuzusetzen. In diesem Falle nemlich, wenn das Kali nicht im Ueberschufs ist, wirkt die Blausäure unmittelbar auf das sich abscheidende Eisenoxydul-Oxyd und bildet damit direkt Wasser und einfach Cyaneisen mit anderthalb Cyaneisen, reines Berlinerblau.

Anwendung der verdünnten Blausäure. — Die medizinische Blausäure findet eine sehr ausgedehnte und wichtige Anwendung als kräftiges narkotisches Mittel; dann ferner gegen mannigfaltige Brustkrankheiten mit gereiztem Zustande der Respirationsorgane, und weil sie verdünnend auf das Blut wirkt gegen Stokungen in den Gefässen des Unterleibs. Schon in ältern Zeiten wandte man die Blausäure medizinisch an, in den aromatischen, ätherisch-öligen Wassern, welche durch Destillation Blausäure haltiger Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden. Diese destillirten Wasser besitzen aber, auch aus derselben Pflanze dargestellt, je nach verschiedenen Umständen, einen sehr verschiedenen Gehalt an Blausäure. Ihre Anwendung ist aus diesem Grunde weit weniger zu empfehlen, als der Gebrauch der medizinischen Blausäure, welche nach einer bestimmten Methode bereitet jedesmal eine fast ganz gleichförmige Konzentration hat, und sich sehr lange unzersetzt bewahren läfst, wenn man sie statt in Wasser in Alkohol auflöst.

Verunreinigungen. — Die nach Ittner bereitete Blausäure kann mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure verunreinigt sein; sie zeigt dann die bekannte Reaction gegen salpetersauren Baryt. Die aus Cyanqueksilber nach Proust und Vauquelin erhaltene Säure könnte, wenn sie nicht gut bereitet ist, noch etwas Cyanqueksilber enthalten, dessen Gegenwart ein brauner Niederschlag mit Hydrothionsäure angiebt. Enthält sie aber Ueberschufs von Hydrothionsäure, so wird sich diese durch Prüfung mit essigsaurem Blei zu erkennen geben. Die gewöhnliche Verunreinigung der aus Cyanqueksilber bereiteten Blausäure mit Schwefelblausäure zeigt die rothe Färbung der Flüssigkeit durch anderthalb Chloreisen (salzsaures Eisenoxyd). — Eine anfangende Zersetzung der Blausäure läfst sich durch die gelbe oder braune Farbe derselben sogleich erkennen. In diesem Falle mufs sie zum medizinischen Gebrauche verworfen werden. Den Konzentrationsgrad der medizinischen Blausäure bestimmt

man endlich durch Fällung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag von Cyansilber wird sorgfältig ausgewaschen, getroknet und gewogen. Vergleicht man nun das Gewicht des erhaltenen Cyansilbers mit dem, welches eine nach derselben Methode bereitete, vollkommen gut beschaffene Blausäure liefert, so wird sich ein allenfallsiger Unterschied in der Konzentration leicht ergeben.

Das Schwefelcyan wird nur in seiner Verbindung mit Kalium pharmaceutisch angewandt. Dieses Schwefelcyan-Kalium werde ich beim Kalium näher betrachten. — Die Verbindung des Schwefelcyans mit Wasserstoff, die Schwefel-Blausäure, ist nicht offizinell.

Schwefelkohlenstoff mit nichtmetallischen Körpern.

Der Schwefelkohlenstoff bildet mit Schwefelwasserstoff die Hydrothio-Karbonsäure; mit einer dreifachen Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Weingeist?) die Xanthogensäure. Diese Stoffe sind nicht offizinell.

Ueber den Diamant: Tennant, Scheer. Journ. II. 287. — Makenzie, Scheer. Journ. VII. 362. — Allen und Pepys, Gehl. neues Journ. V. 664. Guyton-Morveau, Ann. de Chimie LXXXIV. 20. 233. — H. Davy, Schweigg. Journ. XII. 200.

Ueber Entfärbung durch Kohle, Bussy, Payen, Desfosses, Schweigg. Journ. V. 1822.

Lavoisier, über Kohlensäure, Crells chem. Ann. I. 552 und II. 55.

Th. von Saussure, sur la combustion de plusieurs espèces de charbon, Ann. de Chim. LXXI. 254.

Ueber das Oel des ölbildenden Gases und den schweren Salzäther: Robiquet und Collin, Annal. de Chim. II. 208. — Despretz, Ann. de Chim. XXI. 473. — A. Vogel, Kastners Archiv. VII. 343.

Ueber Cyan und Blausäure: Gay-Lussac, Ann. de Chim. LXXVII. 128. XCV. 136. — Schweigg. Journ. II. 204. XVI. I. — Ittner, Franz von, Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freiburg und Constanz bei Herder 1809. — Vauquelin. Ann. de Chim. IX. 113. XXII. 132. -- Scheele, Opusc. II. 148. -- Berthollet, Crells chem. Ann. I. 70.

Bor.

Boron. — *Borium. Boracium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses nichtmetallische Element wurde von Gay-Lussac und Thenard im Jahre 1808 in der sogenannten Boraxsäure entdekt. — Es findet sich in der Natur in Verbindung mit Sauerstoff in der Borsäure, dem borsauren Natron, und einigen andern borsauren Salzen.

Bereitung. — Reine wasserfreie Borsäure wird in einer unten zugeschmolzenen kupfernen Röhre schichtenweise mit metallischem Kalium gemengt, und während einigen Minuten der Rothglühhitze ausgesetzt. Das Kalium zieht aus der Borsäure den Sauerstoff an und verwandelt sich in Kaliumoxyd (Kali), das Bor wird frei. Die erhaltene grünliche Masse pulvert man und wascht sie mit heifsem Wasser aus, dem etwas Salzsäure zugesetzt wurde. Es löst sich die noch unzersetzte Borsäure und das Kali, das Bor bleibt ungelöst zurük. Dieses wird auf das Filter gebracht, sorgfältig abgewaschen und getroknet.

Eigenschaften. — Das Bor ist eine feste nicht krystallinische Masse, leicht zerreiblich, von dunkel grünlichbrauner Farbe und ohne Geruch und Geschmak. Es ist spezifisch schwerer als Wasser. In der Hitze schmilzt es weder, noch verflüchtigt es sich. Das Bor ist nicht fähig, die Electricität zu leiten. Trotz seiner bedeutenden Verwandtschaft zum Sauerstoff, die so grofs ist, dafs es nur durch Kalium aus der Borsäure abgeschieden werden kann, oxydirt sich doch das Bor in der Kälte nicht an der Luft. Wenn es aber in der atmosphärischen Luft oder in Sauerstoffgas bis zu ungefähr 300° C. erhitzt wird, so verbrennt

es unter Bildung von Borsäure. Das geglühte Bor ist in Wasser unlöslich; das nicht geglühte aber löst sich nach Berzelius etwas weniges und mit grünlich gelber Farbe. Aus dieser Lösung wird es von Säuren und Salzen wieder abgeschieden.

Das Misch. Gew. des Bors beträgt nach Berzelius: **13,5983.**

Im isolirten Zustande hat das Bor keine medizinische Anwendung; es interessirt uns hier nur als das Radical der offizinellen Borsäure.

Das Bor scheint sich nur in einem Verhältnifs mit dem Sauerstoff vereinigen zu können. Wenigstens kennt man bis jetzt nur eine Verbindung genau, die

Borsäure.

Boronsäure. Boraxsäure. Sedativ Salz. — *Acidum boricum s. boracicum. Sal sedativum Hombergi.*

Geschichte. — Diese Säure wurde von Homberg im Jahre **1702** entdekt. Genauere Untersuchungen darüber machte Geoffroy **1732.** Ihre Zusammensetzung bewiesen Gay-Lussac und Thenard **1808** und die genauesten Bestimmungen des quantitativen Verhältnisses ihrer Bestandtheile erhielten wir von L. Gmelin, Soubeiran und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Die Borsäure findet sich zwar nicht sehr häufig in der Natur, doch gehört sie nicht zu den selten vorkommenden Stoffen. Man trifft sie in kleinen Seen in Toskana, wo sie **1778** von Höfer entdekt wurde. Ferner in den heifsen Quellen von Sasso bei Florenz (Sassolin), und auf der Liparischen Insel Volkano. — An Basen gebunden kömmt sie vor als borsaures Natron (Borax, Tinkal); als zweidrittel borsaure Bittererde im Boracit; als borsaurer Kalk im Datolith; endlich in kleinerer Menge in mehreren Mineralien.

Bereitung. — Man gewinnt die Borsäure in den Offizinen immer aus dem borsauren Natron (Borax). Eine Lösung von **3** Theilen dieses Salzes in **12** Theilen kochendem

Wasser wird mit 1 Theil englischer Schwefelsäure vorsichtig gemischt und zum Erkalten hingestellt. Es scheidet sich eine reichliche Menge krystallisirter Borsäure ab. — Die Schwefelsäure bildet mit dem Natron schwefelsaures Natron und macht dadurch die Borsäure frei. Die Krystalle derselben sind noch mit schwefelsaurem Natron und mit anhängender überschüssiger Schwefelsäure verunreinigt. Um sie von diesen Stoffen zu befreien, wascht man die unreine Säure mit wenig kaltem Wasser ab, und löst sie hierauf in kochendem konzentrirtem Weingeist. Das schwefelsaure Natron bleibt ungelöst zurük. Die alkoholische Lösung wird abfiltrirt, und um den Alkohol wieder zu gewinnen, der Destillation unterworfen. Die Borsäure bleibt mit noch etwas Schwefelsäure gemengt zurük. Der übergegangene Alkohol enthält etwas Borsäure, welche sich in seinen Dämpfen verflüchtigte. Um ihn wieder rein zu erhalten zieht man ihn neuerdings über Aetzkalk ab. Es bildet sich borsaurer Kalk und der Alkohol geht rein und zugleich in konzentrirterem Zustande über. — Der bei der ersten Destillation des Weingeists erhaltene Rükstand von Borsäure wird zur Trokne abgedampft und hierauf im Porzellan- oder Platintiegel geglüht. Die Schwefelsäure verflüchtigt sich, die Borsäure bleibt rein und wasserfrei zurük.

Eigenschaften. — Die wasserfreie Borsäure ist eine feste, nicht krystallinische, farblose, durchsichtige und glasartige Masse. (Verglaste Borsäure, *Acidum boricum vitrificatum*). Sie hat keinen Geruch und einen schwach sauren und bitterlichen Geschmak. Sie röthet Lakmus nur sehr wenig. Ihr spez. Gew. beträgt 1,830. In der Rothglühhitze schmilzt die Borsäure leicht, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen. An der Luft verliert sie ihr glasiges Aussehen und beschlägt sich mit einem weifsen Pulver. — Sie löst sich leicht in Wasser und bildet damit ein Hydrat. Durch die Wirkung der Electricität wird sie nur wenig zersetzt. Ihr übriges Verhalten werde ich beim Borsäure-Hydrat angeben.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Berzelius enthalten 100 Theile wasserfreie Borsäure: 31,19 Bor, 68,81 Sauerstoff. Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zu jenem der Base ist bei den neutralen borsauren Salzen, wie 6 : 1; somit enthielte die Borsäure 6 Misch. Gew. Sauerstoff. Da man bis jetzt keine Sauerstoff-Verbindung kennt, in welcher sich auf 1 Misch. Gew. Radikal 6 Misch. Gew. Sauerstoff finden, wohl aber eine Verbindung von 2 Misch. Gew. Radikal mit 6 Sauerstoff, die Chlorsäure; so nimmt Berzelius an die Borsäure enthalte 2 Misch. Gew. Bor und 6 Misch. Gew. Sauerstoff. Nach dieser Voraussetzung ist das Misch. Gew. des Bors berechnet worden, und jenes der Borsäure beträgt: 87,1966.

Borsäure-Hydrat.

Krystallisirte Borsäure. — *Acidum boricum crystallisatum.*

Bereitung. — Wenn das Borsäure-Hydrat chemisch rein erhalten werden soll, löst man die wasserfreie Borsäure in kochendem Wasser auf und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin. — Hinreichend rein zu pharmaceutischen Zweken erhält man die Säure, wenn der bei der Bereitung der wasserfreien Borsäure durch Destillation des Alkohols erhaltene Rükstand in heifsem Wasser gelöst und krystallisirt wird.

Eigenschaften. — Weifse perlmutterglänzende Schuppen oder Nadeln, geruchlos und von säuerlich bitterlichem Geschmak. Spez. Gew. nach Davy 1,479. — In der Glühhitze verliert sie ihr Wasser und wird zu verglaster Borsäure. An der Luft verändert sie sich nicht. — Die krystallisirte Borsäure löst sich nach Brandes und Firnhaber bei 19° C. in 25,66 und bei 100° in 2,97 Theilen Wasser auf. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die Lösung hat die sonderbare Eigenschaft alkalisch zu reagiren, Kurkuma-Papier zu bräunen. Ferner zeigt diese Lösung das ziemlich charakteristische Verhalten, dafs sie mit hellgrüner

Flamme verbrennt. Die Borsäure verflüchtigt sich bei der Erhitzung theilweise mit den Weingeistdämpfen. Auch durch Wasserdämpfe wird sie mit verflüchtiget.

Bestandtheile des Hydrates. 57 wasserfreie Säure, 43 Wasser nach DAVY. Oder 1 Misch. Gew. Säure 6 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Die Borsäure findet im isolirten Zustande keine oder eine höchst seltene medizinische Anwendung. Im borsauren Natron aber wird sie öfters gebraucht. Pharmaceutisch kann man sie als Schmelzmittel benützen.

Verunreinigungen. — Das im Handel vorkommende Borsäure-Hydrat ist gewöhnlich gelblich gefärbt und fettglänzend. Es enthält ein Fett, das sich, wie wir später sehen werden, im borsauren Natron (Borax) findet. Eine solche Borsäure verkohlt sich beim Glühen. — Enthält die krystallisirte Borsäure schwefelsaures Natron, so bleibt dieses beim Auflösen in konzentrirtem Weingeist zurük. Die Verunreinigung der Säure mit Schwefelsäure giebt die Reaction mit salpetersaurem Baryt auf die stark verdünnte alkoholische Lösung zu erkennen.

Das Bor vereinigt sich ferner noch mit Chlor, Fluor und Schwefel. Diese Verbindungen sind nicht offizinell.

GAY-LUSSAC und THENARD, Dissertation sur l'acide boracique et particulièrement sur sa décomposition et sa recomposition. Recherches physico-chimiques. Paris. 1811. I. 276.

HOMBERG, Essay de Chimie und Mémoires de l'acad. des sciences. Paris. 1702. — CRELLS chem. Archiv. II. 265.

GEOFFROY, nouvelles experiences sur le borax. Mém. de l'acad. des sciences. 1732. — CRELLS chem. Arch. III. 217.

Ueber die Zusammensetzung der Borsäure: L. GMELIN, SCHWEIGG. Journ. XV. 245. -- SOUBEIRAN Journ. de Pharm. XI. 29. 558. -- BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. XXIII. 160. -- Ferner: POGGEND. Annal. II. 113.

Metalle.

Es ist schwierig, eine ganz genaue Charakteristik eines Metalles zu geben. Fast alle Eigenschaften, welche man zu der Unterscheidung der Metalle von den nichtmetallischen Stoffen anführt, sind nicht ohne Ausnahme für alle Metalle gültig. Indessen lassen sich doch Charaktere finden, welche den meisten derselben zukommen, und jedes Metall besitzt, wenn auch nicht sämmtliche, doch die Mehrzahl dieser Charaktere.

Die Metalle sind im reinen Zustande einfache, elementare Körper. Sie sind bei der gewöhnlichen Temperatur fest mit alleiniger Ausnahme des Queksilbers. Sie besitzen fast immer einen eigenthümlichen Glanz. Auch in den dünnsten Blättchen zeigen sie vollkommene Undurchsichtigkeit (mit Ausnahme des Goldes.) Die Metalle sind gute Leiter der Electricität und der Wärme. Mit Sauerstoff endlich bilden sie mit sehr wenigen Ausnahmen basische, electro-positive Oxyde; die nichtmetallischen Elemente dagegen bringen nur saure, electronegative, oder neutrale, indifferente Verbindungen hervor.

Die Zahl der bis jetzt entdekten eigenthümlichen Metalle beträgt 41. Sie sind, nach der Ordnung aufgezählt, in welcher ich sie später anführen werde, folgende:

Kalium. Natrium. Lithium. Barium. Strontium Calcium. Magnesium. Alumium. Glycium. Yttrium. Thorium. Zirkonium. Silicium. Arsenik. Antimon. Mangan. Chrom. Titan. Tantal. Wolfram. Molybdän. Eisen. Zink. Kadmium. Zinn. Tellur. Uran. Cerium. Kobalt. Nikel. Kupfer. Wismuth. Blei. Queksilber. Silber. Gold. Platin. Osmium. Palladium. Rhodium. Iridium.

Die mit gesperrter Schrift gedrukten haben medizinische oder pharmaceutische Anwendung, die übrigen nicht.

Bevor wir zu den einzelnen offizinellen Metallen übergehen, scheint es mir nothwendig eine allgemeine Geschichte derselben vorauszuschiken. Die Metalle zeigen nemlich sowohl im isolirten, gediegenen Zustande, als in ihren Verbindungen so grofse Analogie, dafs durch eine solche allgemeine Betrachtung das Studium der einzelnen Metalle sehr erleichtert wird. Bei dieser allgemeinen Geschichte werde ich nach folgender Ordnung zu Werke gehen. Zuerst wird das allgemeine Verhalten der gediegenen Metalle angegeben werden. Hierauf soll die allgemeine Geschichte ihrer Verbindungen mit den wichtigsten nichtmetallischen Elementen folgen, nemlich mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel. Dann werde ich die Verbindungen der Metalle untereinander, die Legirungen, im Allgemeinen betrachten. Endlich wird eine ziemlich ausführliche Geschichte der Sauerstoffsalze gegeben werden, und wenigstens eine kurze Angabe des Wichtigsten aus dem allgemeinen Verhalten der übrigen offizinellen Familien von Salzen.

Gediegene Metalle.

Regulinische Metalle der Alten.

Man trifft die Metalle nicht häufig im freien isolirten oder gediegenen Zustande in der Natur an, weil sie meistens grofse Verwandtschaft zu andern Stoffen zeigen, mit denen sie gewöhnlich in Berührung kommen. Daher findet man sie am häufigsten als Oxyde, Schwefelmetalle, in Legirungen und Salzen.

Bereitung. — Die Ausscheidung der Metalle im gediegenen Zustande aus ihren Verbindungen wird die Reduction genannt. Viele Metalle werden zwar durch eigenthümliche Methoden dargestellt, es giebt indefs einige Verfahrungsarten, welche sich zur Gewinnung einer grofsen Zahl von

Metallen anwenden lassen, und diese wollen wir hier kurz betrachten.

1) Reduction der Metalle aus ihren Oxyden durch Kohle. — Der Kohlenstoff hat die Eigenschaft in der Glühhitze den Sauerstoff aus sehr vielen Metallen aufzunehmen, und dadurch unter Bildung von Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas das Metall frei zu machen. Im Grofsen werden die Oxyde mit Kohle gemengt in eigenen Schmelzöfen geglüht; im Kleinen geschieht die Reduction durch Glühung des Oxyds mit Kohlenpulver in einem hefsischen Tiegel. Um die Abscheidung des Metalls zu befördern, setzt man öfters zu dem Gemeng des Oxyds und Kohlenpulvers noch fettes Oel, so dafs ein steifer Teig entsteht, und streicht die innern Wände des Tiegels mit einem Gemisch von Kohlenpulver und Oel aus. Bei der Glühung zersetzt sich das Oel und scheidet dabei Kohle in sehr feiner Zertheilung ab, welche durch ihre innige Berührung mit dem Oxyd die Zersetzung desselben sehr erleichtert. Das reduzirte Metall schmilzt entweder und sammelt sich im Grunde des Tiegels oder es findet sich in kleinen Stükchen in der Masse vertheilt. Um die Schmelzung der Metalltheilchen zu befördern und zusammenhängendere Stüke zu erhalten, setzt man manchmal dem Gemisch noch einen Flufs (ein die Schmelzung beförderndes Mittel) zu, am besten reines Glas, allein oder mit Zusatz von Flufsspath, oder auch borsaures Natron (Borax). Die beständige Bewegung der schmelzenden Masse nähert die Metalltheilchen einander, wodurch sie zu einem gröfsern Kern zusammenschmelzen. Das durch Reduction mit Kohle erhaltene Metall ist zwar selten chemisch rein (mit Kohlenstoff, mit Silicium aus der Asche der Kohle verbunden), allein doch vollkommen brauchbar zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken.

2) Reduction der Metalle aus ihren Oxyden durch Wasserstoffgas. — Man bringt das Oxyd in eine Porzellan, oder, wenn es leichter reduzirbar ist, in eine Glasröhre, erhitzt bis zum Glühen und leitet über das-

selbe Wasserstoffgas, welches durch eine Röhre mit Chlor-Calcium strömte, um es auszutroknen. Es bildet sich Wasser, welches verdampft, und das Metall bleibt, gewöhnlich als zartes Pulver, zurük. Auf diese Weise können im Kleinen mehrere Metalle sehr rein dargestellt werden.

Ich beschränke mich vor der Hand auf diese zwei Methoden, die Metalle auszuscheiden. Wir werden später noch einige kennen lernen, wodurch man nicht blofs einzelne, sondern mehrere Metalle gewinnt, z. B. die Reduction der Erd-Metalle aus ihren Chlor-Verbindungen durch Kalium; die Fällung der Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle.

Eigenschaften. — Die Metalle sind, wie schon bemerkt, sämmtlich bei der gewöhnlichen Temperatur fest mit Ausnahme des Queksilbers, das erst bei — 39° bis — 40° in den festen Zustand übergeht. Fast alle Metalle zeigen eine eigenthümlich glänzend- oder graulich-weifse Farbe, nur mit Ausnahme des Kupfers, Golds und Titans. Die Farbe des Titans hält die Mitte zwischen kupferroth und goldgelb. Im pulvrigen Zustande besitzen die Metalle öfters eine dunkelgraue oder selbst schwarze Farbe. Der eigenthümliche Glanz der Metalle ist bekannt. — Sehr viele Metalle können durch Schmelzung und langsames Erkalten oder durch Verflüchtigung regelmäfsige Krystallformen annehmen. Die Härte der Metalle ist sehr verschieden; das Mangan, das Eisen gehören zu den härtesten Körpern, das Blei ist ziemlich weich, und das Kalium läfst sich knetten wie Wachs. Eine grofse Zahl von Metallen zeigt bedeutende Dehnbarkeit; sie lassen sich in Platten verarbeiten (laminiren) oder zu Draht ziehen. Andere aber sind spröd, brüchig, sie zerspringen unter dem Hammer. Diese spröden Metalle wurden früher Halb-Metalle genannt. Die Undurchsichtigkeit der Metalle (mit Ausnahme des Goldes) ist schon als ihr allgemeiner Charakter angegeben worden. Das spez. Gew. der Metalle ist wieder sehr verschieden. Früher glaubte man, dafs diese Körper sich vor den übrigen Stoffen durch eine grofse Schwere auszeichnen. Seit man aber Metalle kennt, die auf dem Wasser

schwimmen, das Kalium und Natrium, ist man genöthigt diese Ansicht zu verlassen.

Wirkung des Wärmestoffs. — Die Ausdehnung der Metalle durch Wärme ist oft so bedeutend, daſs sie ihren physischen Zustand ändern, schmelzen oder sich verflüchtigen. Der Schmelzpunkt jedes Metalls liegt bei einer bestimmten Temperatur. Mehrere kommen unter der Glühhitze in Fluſs, andere schmelzen beim heftigen Glühen, und einige schmelzen nicht bei der gröſsten Hitze der Schmelzöfen. Die offizinellen Metalle, welche unter der Glühhitze in Fluſs gebracht werden, sind folgende: Kalium bei 58° C., Natrium b. 90°, Zinn b. 228°, Wismuth b. 249°, Blei b. 262°, Zink b. 374°, Antimon und Kadmium etwas unter der Rothglühhitze. (Sehr wahrscheinlich gehören auch hieher die Metalle der Alkalien, deren Schmelzpunkt noch nicht untersucht ist.) Bei mehr oder weniger heftiger Glühhitze schmelzen folgende offizinelle Metalle: Silber bei 22° Wedgewood, Kupfer b. 27° W., Gold b. 32° W., Eisen b. 158° W., Mangan b. 160° W. — Nicht schmelzbar sind die offizinellen Metalle der Erden und das Platin. Das Arsenik verflüchtigt sich bevor es in Fluſs kömmt. — Nur wenige Metalle sind bei erhöhter Temperatur flüchtig, nemlich: das Queksilber, das Arsenik, das Kalium, das Natrium, das Barium, das Zink, das Kadmium, das Wismuth, das Blei, und das nicht offizinelle Tellur.

Verhalten gegen die nichtmetallischen Elemente. — Alle Metalle vereinigen sich mit Sauerstoff und die meisten mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen. Selten aber gehen sie Verbindungen ein mit Wasserstoff, Kohlenstofl und Bor, und noch kein Metall ist mit Stikstoff vereinigt worden.

Die Verbindung mit dem Sauerstoff erfolgt meistens direkt (mit wenigen Ausnahmen), und zwar entweder in der Kälte oder aber erst bei erhöhter Temperatur. Die Metalle, welche groſse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, oxydiren sich häufig an der atmosphärischen Luft schon bei

der gewöhnlichen Temperatur, besonders wenn die Luft feucht ist. Sie bilden dadurch entweder ein Oxyd (Rosten des Eisens) oder, indem sie noch Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, ein kohlensaures Salz (Grünspanbildung des Kupfers). Die Oxydation des Metalls an der Luft wird sehr befördert durch die Gegenwart von freier Säure, nach den Regeln der prädisponirenden Verwandtschaft. Die Säure nemlich begünstigt die Bildung des Oxydes, weil sie sich mit diesem zum Salze vereinigen kann. Wenn sich die Metalle bei erhöhter Temperatur mit dem Sauerstoff verbinden, erfolgt die Oxydation nicht selten unter Feuererscheinung. (Kalium, Zink, Antimon).

Die Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod geschehen ebenfalls fast immer direkt, und zwar entweder schon in der Kälte oder aber erst bei erhöhter Temperatur. Die Vereinigung ist nicht selten von Feuererscheinung begleitet. Mit dem Schwefel, Selen und Phosphor erfolgt die Verbindung der Metalle in der Hitze, aber dann manchmal schon, wenn der Schwefel im Flufs ist. Nur das tropfbarflüssige Queksilber kann mit dem Schwefel bei der gewöhnlichen Temperatur, durch blofses Zusammenreiben verbunden werden.

Verhalten gegen das Wasser und gegen die Säuren. — Kein Metall löst sich als solches, d. h. im gediegenen Zustande in Wasser auf. Wenn eine Lösung erfolgt, so geschieht sie immer dadurch, dafs das Metall eine neue Verbindung mit einem nichtmetallischen Elemente, z. B. Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel, gebildet hat, oder dadurch, dafs durch die Wirkung der Säuren ein Salz entstanden ist. — Die Metalle der Alkalien zersetzen das Wasser schon in der Kälte; sie ziehen den Sauerstoff aus demselben an, bilden Oxyde, welche sich ganz oder theilweise lösen, und machen den Wasserstoff frei. Alle übrigen Metalle zersetzen das Wasser entweder erst in der Glühhitze, so das Mangan, Eisen, Zinn, Zink und Kadmium; oder sie äufsern für sich, ohne Zusatz eines dritten Körpers gar keine Wirkung auf Wasser.

Unter den verschiedenen Säuren wollen wir nur die Wirkung der Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure auf die Metalle betrachten, weil man diese in den Offizinen fast allein mit ihnen in Berührung bringt.

Die Salpetersäure wirkt auf alle offizinelle Metalle mit Ausnahme des Siliciums, des Chroms, Goldes und Platins. Bei dieser Wirkung giebt sie an das Metall Sauerstoff ab, oxydirt es und zerfällt fast immer in Stikoxydgas, welches an der Luft zu salpetriger Säure wird. Daher die qualmenden rothen Dämpfe bei der Behandlung eines Metalls mit Salpetersäure an der athmosphärischen Luft. Nicht selten wird auch Stikgas frei, und wenn Wasser-Zersetzung erfolgt bildet sich zugleich salpetersaures Ammoniak. Nur sehr wenige Metalle verlangen eine erhöhte Temperatur um von Salpetersäure angegriffen zu werden; bei den meisten erfolgt die Operation schon in der Kälte. Das neugebildete Oxyd vereinigt sich gewöhnlich mit der Säure zu einem auflöslichen salpetersauren Salz; dadurch erhält die Salpetersäure die Eigenschaft die Metalle zu lösen. Die wenigen offizinellen Metalle, welche von der Säure zwar oxydirt, aber nicht gelöst werden, sind folgende: Zinn; es bildet sich Zinnoxyd, welches als weifses Pulver in dem Gefäfse zurükbleibt. Antimon; wirkt nur wenig Salpetersäure auf das Metall ein, so entsteht Antimonoxyd, wovon nur ein kleiner Theil sich in der Säure löst; der gröfste Theil bleibt ungelöst als weifses krystallinisches Pulver, basisch salpetersaures Antimonoxyd. Läfst man Ueberschufs von Salpetersäure auf das Antimon wirken, so verwandelt es sich in Antimonsäure, die einen unlöslichen Rükstand bildet. Arsenik; eine kleine Menge Salpetersäure oxydirt dieses Metall zu arsenichter Säure, welche als schwer löslich gröfstentheils einen weifsen Bodensatz hervorbringt. Ist eine gröfsere Quantität Salpetersäure zugegen, so erzeugt sich Arseniksäure, welche aufgelöst wird. Eisen löst sich nur theilweise in Salpetersäure auf; es bildet sich immer ein Bodensatz von Eisenoxyd-Hydrat.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf die Metalle ist verschieden, wenn die Säure konzentrirt oder wenn sie mit Wasser verdünnt angewendet wird. Konzentrirtes Schwefelsäure-Hydrat (englische oder nordhäuser Schwefelsäure) wirkt in der Kälte nur auf Kalium, Natrium, Zink, Eisen, und, wie es scheint, Mangan. Es erfolgt Zersetzung des Hydrat-Wassers der Säure, Entwiklung von Wasserstoffgas, Bildung eines Oxydes und hierauf eines schwefelsauren Salzes. In der Siedhitze aber zeigt die konzentrirte Schwefelsäure Wirkung auf alle offizinellen Metalle, mit Ausnahme jener, auf welche die Salpetersäure keine Wirkung äufsert, also Silicium, Chrom, Gold und Platin. Es entwikelt sich hiebei immer schwefligsaures Gas und ein Misch. Gew. Sauerstoff der Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Metall zum Oxyd, welches dann mit einem Antheil unzersetzt gebliebener Schwefelsäure in Verbindung tritt, so dafs der Rükstand der Operation ein schwefelsaures Salz ist. Ein Beispiel dieser Wirkung giebt die Seite 205 angeführte Bereitung der schwefligen Säure. Ist die Schwefelsäure verdünnt, so oxydirt sie die Metalle nicht durch den ihr eigenen Sauerstoff, sondern durch jenen des Wassers. Es erfolgt also Zersetzung des Wassers; der Wasserstoff wird frei, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Metall, und das so entstandene Oxyd bildet mit der Schwefelsäure ein Salz. Nach dieser Theorie wirkt die verdünnte Schwefelsäure auf das Kalium, Natrium, Alumium, Mangan, Eisen, Zink, Kadmium, Nikel und sehr wenig auf das Zinn.

Die Salzsäure scheint nur auf das Kalium, Natrium, wahrscheinlich auch auf die übrigen Alkali-Metalle) Mangan, Eisen, Zink und Kadmium Wirkung zu haben. Sie bildet mit diesen Körpern Chlormetalle unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Diese Wirkung zeigt sie sowohl im gasförmigen Zustande, als in der Verbindung mit Wasser. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Einwirkung befördert.

Metall-Oxyde.

Bereitung. — Sehr viele Oxyde können durch folgende allgemeine Methoden dargestellt werden:

1) Erhitzung der Metalle an der Luft. — Man bringt gewöhnlich das zerkleinerte Metall in einen offenen Tiegel und erhitzt es bis zum dunkeln Glühen oder Schmelzen. Man rührt häufig um, damit alle Theile mit dem Sauerstoff in Berührung kommen. Hat sich eine Schichte von Oxyd gebildet, so wird diese mit einem Spatel weggenommen, damit die weitere Oxydation nicht gehindert werde. Ist das Oxyd noch mit etwas gediegenem Metall gemengt, so wird es durch Schlemmen davon befreit. Man rüttelt und rührt nemlich das Präparat in einem Gefäſse mit Wasser um; das schwerere Metall setzt sich schnell zu Boden, während das Oxyd noch einige Augenblike in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man gieſst nun diese rasch ab, läſst sie dann ruhig stehen, und troknet das niedergefallene Oxyd. Ein Beispiel der Bereitung eines Metalloxyds nach dieser Methode giebt die Darstellung des Zinkoxyds in den Offizinen.

2) Glühung kohlensaurer oder salpetersaurer Salze. — Wenn kohlensaure Salze der Glühhitze ausgesetzt werden verflüchtigt sich gewöhnlich die Kohlensäure, und das Oxyd bleibt zurük. Beispiel: Bereitung des Kalks (Calciumoxyds) durch Glühen von kohlensaurem Kalk. Erhitzt man salpetersaure Salze bis zur gehörigen Temperatur, so scheidet sich ebenfalls die Säure ab, allein nicht unzersetzt wie die Kohlensäure, sondern, indem sie in ihre Bestandtheile zerfällt, Sauerstoff, Stikstoff und zum Theil in salpetrige Säure. Die Operation muſs so lange fortgesetzt werden, als noch ein glimmender Spahn in den leeren Theil des Tiegels getaucht mit Lebhaftigkeit verbrennt, oder als sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwikeln. Der Rükstand ist das Metalloxyd. Beispiel: Bereitung des Queksilberoxyds durch Erhitzung von salpetersaurem Queksilberoxyd.

3) Fällung der Oxyde aus ihren löslichen Sauerstoff-Salzen oder Chlor-Metallen durch Kali oder Ammoniak. — Die Lösung des Metallsalzes wird gewöhnlich in einen geräumigen Glas-Cylinder gebracht, und so lange mit der Auflösung des Kalis (Kaliumoxyds) oder des Ammoniaks in Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser ist das Hydrat des Oxydes. Man sammelt dasselbe auf dem Filter, wascht es aus und troknet es. Soll das Oxyd wasserfrei erhalten werden, so wird das Hydrat noch im Tiegel geglüht. Es ist klar, dafs sich bei dieser Operation das Kali oder Ammoniak mit der Säure zu einem neuen Salz verbindet, wodurch das Oxyd abgeschieden wird. Die Fällung der Oxyde aus ihren Chlor-Metallen ist von der Abscheidung aus den Sauerstoffsalzen nur durch die Theorie verschieden. Das Chlor vereinigt sich nemlich mit dem Kalium des Kalis zu Chlor-Kalium, welches gelöst bleibt; der Sauerstoff des Kalis geht dann mit dem Metall des Chlormetalls in Verbindung, wodurch sich das Oxyd bildet. Wird Ammoniak zur Zersetzung des Chlormetalls genommen, so erfolgt Zerlegung des Wassers. Der Wasserstoff bildet mit dem Chlor Salzsäure und diese mit dem Ammoniak salzsaures Ammoniak; der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Metall zum Oxyd. Man kann nach dieser Methode eine sehr grofse Anzahl von Oxyden erhalten, mit Ausnahme vorzüglich jener der Alkali-Metalle. Statt des Aetzkalis kann auch zu dieser Fällung kohlensaures Kali angewendet werden. Die Niederschläge sind aber dann keine reinen Oxyde, sondern kohlensaure Salze (Ausnahme: Thonerde, Eisenoxyd.) Um sie in Oxyde umzuwandeln, müssen sie noch, nach der zweiten Methode, im Tiegel geglüht werden.

Eigenschaften. — Alle Oxyde sind fest bei der gewöhnlichen Temperatur; künstlich dargestellt meistens derbe nicht krystallinische Massen, oder pulvrig; wie sie aber in der Natur vorkommen, sehr häufig krystallisirt. Ihre Farbe ist verschieden, doch sind die meisten weifs. Sie besitzen keinen Geruch, und alle sind geschmaklos mit Ausnahme

der Oxyde der Alkalimetalle, welche scharf und ätzend schmeken. Ihr spez. Gew. ist gröfser als jenes des Wassers.

W i r k u n g d e r W ä r m e. — Ueber die Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit der Oxyde läfst sich wenig allgemein gültiges sagen, indem viele Oxyde schmelzbar sind, viele aber nicht. Die offizinellen Oxyde sind entweder nicht flüchtig oder höchstens einige wenige bei sehr hoher Temperatur. Diese in heftiger Glühhitze flüchtigen sind: das Zinkoxyd, Antimonoxyd, Wismuthoxyd und Bleioxyd. (Arsenige Säure). — Unter den offizinellen Metalloxyden, welche sich auf der e r s t e n, niedrigsten Oxydationsstufe befinden, zersetzen sich bei erhöhter Temperatur ohne Zusatz eines andern Körpers nur jene des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins. Diese entwikeln Sauerstoffgas und das Metall wird reduzirt. Die höhern Oxydationsstufen der Metalle geben aber in der Wärme gewöhnlich einen Antheil ihres Sauerstoffs ab und werden dadurch zu einem niedrigern Oxyd, ja die des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins selbst zu Metall. Es giebt indessen auch einige Fälle, wo ein höheres Oxyd keine Zersetzung in der Hitze erleidet; hieher gehören namentlich: Eisenoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd. (Antimonige Säure und Arseniksäure).

W i r k u n g d e r n i c h t m e t a l l i s c h e n E l e m e n t e. — Der S a u e r s t o f f (der Luft) wirkt auf viele Metalloxyde, welche noch einer höhern Oxydation fähig sind. In der Kälte erfolgt die Wirkung nur dann, wenn das Oxyd feucht, und besonders schnell, wenn es als Hydrat frisch gefällt ist. Manganoxydul zieht z. B. fast im Momente der Ausscheidung Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in braunes Manganoxyd; ebenso verhält sich Eisenoxydul-Hydrat, das schon während der Fällung zu Eisenoxydul-Oxyd wird, und bei längerer Berührung mit der Luft zu Eisenoxyd-Hydrat. Bei erhöhter Temperatur kann sich der Sauerstoff ebenfalls mit mehreren Oxyden vereinigen und dadurch höhere Oxydationsstufen hervorbringen. Wenn diese

Verbindung erfolgen soll, mufs die Temperatur nicht zu hoch sein, weil sie meistens bei einer solchen nicht unzersetzt bestehen kann.

Der Wasserstoff reduzirt, wie schon oben erwähnt wurde, bei erhöhter Temperatur sehr viele Oxyde, unter Bildung von Wasser und gediegenem Metall. Es scheint, dafs nur die Alkalien und Erden von dem Wasserstoff nicht zersetzt werden, alle übrigen Metalloxyde aber mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit. Je schwächer die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff ist, bei desto niederer Temperatur erfolgt die Reduktion.

Der Schwefel zeigt eine zersetzende Wirkung auf die meisten Metalloxyde. Wir müssen diese näher kennen lernen, weil in den Offizinen häufig Oxyde mit Schwefel in Berührung gebracht werden. Auf trokenem Wege, in derHitze, bildet der Schwefel mit den sogenannten Alkalien ein Schwefelmetall, gemengt mit einem schwefelsauren Salz. Glüht man z. B. Kaliumoxyd mit Schwefel, so erhält man ein Gemeng von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali. Das Kaliumoxyd und der Schwefel trennen sich somit in zwei Theile. Ein Antheil des Oxyds giebt Sauerstoff an eine Portion Schwefel ab, und erzeugt Schwefelsäure. Das frei gewordene Kalium verbindet sich nun mit dem andern Antheil Schwefel zu Schwefelkalium. Endlich geht die Schwefelsäure mit dem unzersetzt gebliebenen Kali in Verbindung. — Auf die sogenannten Erden, die Oxyde der Erdmetalle, zeigt der Schwefel bei erhöhter Temperatur keine Wirkung ohne Zusatz eines dritten Körpers. Mit den übrigen offizinellen Metalloxyden geglüht, bildet er Schwefelmetalle und schweflige Säure, die sich verflüchtigt. Ein Theil Schwefel nimmt also den Sauerstoff des Oxyds auf, und der andere vereinigt sich mit dem Metall. Die Wirkung des Schwefels auf die Oxyde in der Wärme läfst sich also ganz kurz und allgemein auf folgende Weise feststellen: mit den Alkalien bildet er Schwefelmetalle, gemengt mit schwefelsauren Salzen; auf die Erden

wirkt er nicht, und mit den übrigen Oxyden erzeugt er Schwefelmetalle und schweflige Säure.

Auf nassem Wege äufsert der Schwefel eine etwas verschiedene Wirkung gegen die Oxyde, als auf troknem Wege. Kocht man das Oxyd eines Alkalimetalles mit Schwefel und Wasser, so bildet sich ein Schwefelmetall mit mehreren Misch. Gew. Schwefel und ein unterschwefligsaures Salz. So erzeugt z. B. Calciumoxyd (Kalk) mit Schwefel und Wasser erhitzt, mehrfach Schwefel-Calcium und unterschwefligsauren Kalk, welche sich beide in der Flüssigkeit auflösen. Ein Theil des Oxyds giebt somit an einen Antheil Schwefel den Sauerstoff ab, wodurch unterschweflige Säure entsteht, welche sich mit einer Portion unzersetzt gebliebenem Kalk verbindet. Das durch Abtretung des Sauerstoffs frei gewordene Calcium bildet dann mit einem zweiten, gröfsern Antheil Schwefel, Schwefel-Calcium mit überschüssigem Schwefel. Auf die Erden äufsert der Schwefel auch auf nassem Wege keine Einwirkung. Sein Verhalten gegen die übrigen Metalloxyde (der 3ten Classe nach der später anzuführenden Eintheilung) bei Gegenwart von Wasser ist noch nicht gehörig untersucht. Wie es scheint bildet er mit Wasser und den Oxyden einiger sogenannten edlen Metalle gekocht, Schwefelsäure unter Abscheidung des Metalls, und äufsert endlich entweder keine, oder nur selten Einwirkung auf die anderen Oxyde der 3ten Classe.

Die Wirkung des Chlors ist noch wenig untersucht. Man weifs blofs, dafs es in der Glühhitze aus mehreren Oxyden den Sauerstoff austreibt und Chlormetalle bildet. Ueber sein Verhalten gegen Alkalien auf nassem Wege werde ich später im speziellen Theil sprechen.

Die reduzirende Wirkung des Kohlenstoffs haben wir schon bei der Bereitung der gediegenen Metalle kennen gelernt. Der Kohlenstoff reduzirt alle Oxyde der 3ten Classe und ferner noch das Kalium- und Natriumoxyd. Die übrigen Oxyde der Alkalimetalle und die Erden sind aber bis jetzt noch nicht durch Kohle zerlegt worden.

Das Verhalten des Broms, Jods, Phosphors, Selens und Bors gegen die Metalloxyde ist nur sehr unvollständig bekannt. Dieses Verhalten ist übrigens von ganz untergeordnetem Interesse für medizinische Chemie. Der Stikstoff äufsert keine Wirkung auf die Metalloxyde.

Wirkung des Wassers. — Die meisten Metalloxyde können sich mit Wasser chemisch zu Hydraten verbinden. Man erhält die gröfste Zahl Hydrate, wie schon früher erwähnt wurde, durch Fällung der Sauerstoffsalze oder Chlormetalle mit Kali oder Ammoniak. Nur acht Metalloxyde sind in Wasser auflöslich, nemlich die sechs Alkalien, welche sich mehr oder weniger leicht lösen, dann das Magnesiumoxyd und das Bleioxyd, welche nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzen.

Wirkung der Säuren. — Die Sauerstoffsäuren vereinigen sich mit allen Metalloxyden, ausgenommen mit den Hyperoxyden. Aus diesen treiben sie Sauerstoffgas aus, so dafs sich ein Oxyd bildet, welches dann mit der Säure in Verbindung tritt. Die Wasserstoffsäureu aber sind nicht fähig mit den Oxyden sich direkt zu vereinigen, mit ihnen Salze zu bilden. Bei der Berührung einer Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd verbindet sich nemlich das Radikal der Säure mit dem Metall und ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff. Die Salzsäure bildet also mit den Oxyden Chlormetalle, die Hydrobromsäure Brommetalle, die Hydriodsäure Jodmetalle, die Flufssäure Fluormetalle, die Hydrothionsäure und hydrothionige Säure Schwefelmetalle und die Hydroselensäure endlich Selenmetalle. Aufser diesen Verbindungen entsteht jedesmal noch Wasser.

Bestandtheile der Metalloxyde. — Fast alle Metalle können sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden. Die meisten bilden zwei Oxyde, nur wenige drei, blofs bei zwei Metallen finden vier Oxydationsstufen statt, nemlich beim Mangan und Iridium, und nur das Osmium erzeugt nach den neuern Versuchen von Berzelius fünf Oxyde. Nicht selten ist die höchste Oxydationsstufe

eine Metallsäure und bisweilen sind auch zwei Oxyde desselben Metalls saurer Natur. Die höhern Oxydationsstufen zeigen ferner öfters indifferente Eigenschaften, sie sind Hyperoxyde. Gewöhnlich (mit wenigen Ausnahmen) ist das niedrigste, am wenigsten Sauerstoff enthaltende Oxyd die kräftigste Salzbasis. Die Progressionen in den Verhältnissen des Sauerstoffs bei den verschiedenen Oxydationsstufen geschehen nach den bekannten, allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen.

Man kennt bis jetzt nur drei Wasserstoff-Metalle, nemlich jene von Kalium, Arsenik und Tellur. Keine dieser Verbindungen ist offizinell.

Mit dem Stikstoff ist noch kein Metall vereinigt worden, und nur das Kalium und Natrium mit dem Stikstoff und Wasserstoff zugleich. (Olivenfarbige Substanz des Kaliums und Natriums.)

Chlor - Metalle.

Bereitung. — Man kann alle Chlormetalle durch direkte Verbindung des Chlors mit dem Metall gewinnen. Die Bildung des Chlorids ist nicht selten von Wärme und Lichtentwiklung begleitet. — Auch durch unmittelbare Wirkung der Salzsäure auf die Oxyde oder kohlensauren Salze lassen sich die Chlormetalle bereiten. Es braucht kaum mehr erwähnt zu werden, dafs sich bei dieser Darstellung neben dem Chlormetall noch Wasser erzeugt, und wenn ein kohlensaures Salz angewendet wird, die Kohlensäure gasförmig entweicht. Ein anderes Verfahren Chlormetalle darzustellen besteht darin, dafs man das Metall in Königswasser löst. Die Theorie dieser Operation ist schon früher S. 174. angegeben worden. Die unlöslichen oder schwerlöslichen Chloride des Bleis, Queksilbers und Silbers erhält man durch Fällung von salpetersaurem Blei, Queksilberoxydul oder Silberoxyd mit einer Lösung von Chlornatrium (Kochsalz)

oder mit wäfsriger Salzsäure. Es entsteht neben der neuen Chlor-Verbindung, Wasser und salpetersaures Natron oder freie Salpetersäure. (Mehrere Chlormetalle bereitet man durch besondere Prozesse, wovon in der Spezialgeschichte die Rede sein wird.)

Eigenschaften. — Die meisten Chlormetalle sind fest, mehrere flüssig, und einige wenige gas- oder dampfförmig. Die festen Chloride sind geruchlos, die flüssigen und dampfförmigen aber besitzen einen stechenden Geruch. Alle haben einen eigenthümlichen Geschmak mit Ausnahme des sehr schwer löslichen Chlorbleis, einfach Chlorquecksilbers und des unlöslichen Chlorsilbers. Die Chlormetalle schmelzen sämmtlich bei erhöhter Temperatur und die meisten sind fähig sich zu verflüchtigen. Nur folgende Chloride offizineller Metalle zersetzen sich in der Hitze, das Chlorgold und Chlorplatin, welche in Chlorgas und Metall zerfallen; dann bei Gegenwart von Wasser das Chlormagnesium, Chloralumium, Chlorsilicium und Chloreisen. Diese verwandeln sich unter Wasserzersetzung in Salzsäure, welche sich verflüchtigt und in niederfallendes Oxyd. — Von der Wirkung der nichtmetallischen Elemente will ich nur bemerken, dafs der Wasserstoff bei erhöhter Temperatur alle Chlormetalle zersetzt, unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung des Metalls, mit Ausnahme jener der Alkali und Erd-Metalle.

Wirkung des Wassers. — Alle offizinellen Chlormetalle sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, mit Ausnahme der drei schon genannten, Chlorsilber, Chlorblei und einfach Chlorqueksilber, dann des Chlorantimons, welches von Wasser zerlegt wird. Es frägt sich nun, ist das Chlormetall als solches im Wasser gelöst, oder wird es bei der Auflösung zum salzsauren Salz, wie mehrere Chemiker annehmen? In diesem letzteren Falle würde Zersetzung des Wassers erfolgen, der Wasserstoff sich mit dem Chlor und der Sauerstoff mit dem Metall vereinigen. Diese Frage läst sich nicht durch den direkten Versuch beant-

worten. Zerlegt man nemlich die Lösung eines Chlormetalls z. B. durch Schwefelsäure, so erhält man Salzsäure und ein schwefelsaures Salz, also ein Oxyd. Die Anhänger der Meinung, dafs die Chlormetalle als solche gelöst seien, sagen nun, es erfolgt erst Wasserzersetzung bei Zusatz der Schwefelsäure, und die Vertheidiger der andern Ansicht behaupten, die Wasserzersetzung sei schon früher, bei der Lösung des Chlormetalls geschehen. Auf analoge Weise wird die Ausscheidung von Metalloxyden aus den Chlormetallen durch Ammoniak nach beiden Annahmen erklärt. Die Fällung der Oxyde aus den Chloriden durch Kali aber, erklärt die erste Ansicht daraus: dafs sich der Sauerstoff des Kalis mit dem Metall zu Oxyd vereiniget, und Chlor-Kalium in der Flüssigkeit gelöst bleibt. — Dieser Gegenstand hat so viel Interesse, dafs es der Mühe werth ist, die beiden Meinungen etwas ausführlicher zu erörtern. Wir wollen zuerst die Gründe kennen lernen, welche dafür sprechen, dafs die gelösten Chlormetalle salzsaure Salze seien.

1) Die grofse Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff und der meisten Metalle zum Sauerstoff läfst vermuthen, dafs jene Körper Zersetzung des Wassers bewirken und sich seiner Elemente bemächtigen werden.

2) Mehrere Chlormetalle nehmen bei der Lösung in Wasser eine andere Farbe an, und diese ist die nemliche, welche sich bei der direkten Verbindung des Oxyds mit wäfsriger Salzsäure zeigt.

3) Es ist aufser Zweifel, dafs einige Chlormetalle wirklich das Wasser zersetzen. So wird das Chlorsilicium in Berührung mit Wasser sogleich zu Salzsäure und Kieselerde (Siliciumoxyd), welche sich zu Boden setzt. Chlorarsenik zerfällt mit Wasser in Salzsäure und arsenige Säure. Chlorantimon in saures salzsaures Antimonoxyd und in basisch salzsaures Salz, welches einen weifsen Niederschlag bildet. Chlor-Wolfram erzeugt mit Wasser Salzsäure und Wolframsäure u. s. w. Wenn es nun nicht geläugnet werden kann, dafs diese Chlormetalle wirklich das Wasser zerlegen, so darf man

aus Analogie schliefsen, dafs auch alle übrigen bei ihrer Lösung Zersetzung des Wassers bewirken werden.

4) Die Salzsäure bildet mit dem Ammoniak ein salzsaures Salz. Dieses hat mit den wasserhaltigen Chlormetallen so grofse Aehnlichkeit in seinen meisten Charakteren, dafs man auch daraus den Schlufs ziehen darf, jene Chlormetalle, seien salzsaure Salze.

Zur Unterstützung der Meinung, dafs sich die Chlormetalle ohne Wasserzersetzung, als solche, auflösen, lassen sich gegen die angeführten Gründe folgende Einwürfe machen:

1) Die Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen ist so beträchtlich, dafs diese die Affinität der Elemente des Wassers zu dem Chlor und dem Metall sehr leicht überwiegen kann. Es tritt also durchaus keine Verwandtschafts-Anomalie ein, wenn sich die Chlormetalle ohne Wasserzersetzung lösen.

2) Wenn Chloride bei ihrer Lösung die Farbe ändern, so erklärt sich dieses ganz einfach dadurch, dafs eine chemische Verbindung des Chlormetalls mit dem Wasser erfolgt. So wie die Oxyde im Hydratzustande häufig andere Farben besitzen, ebenso können auch die Chloride in ihren Hydraten anders gefärbt sein.

3) Die Beispiele von wirklicher Wasserzersetzung durch Chlormetalle beweisen nur, dafs diese Zerlegung erfolgt, wenn das Chlorid zugleich mit Wasser durchaus nicht bestehen kann. Sie zeigen aber nicht was geschieht, wenn das Chlormetall fähig ist, sich mit Wasser zu verbinden, sich zu lösen. So beweist z. B. die Zersetzung des Chlorsiliciums durch Wasser nur, dafs eine Verbindung dieses Chlorids mit Wasser nicht möglich ist; dafs es mit Wasser zusammengebracht in seine Elemente zerfällt, und dafs diese dann, weil sie im Moment der Ausscheidung mit den Elementen des Wassers in innigster Berührung sind, sich damit sogleich vereinigen. Diese Thatsachen können also nicht auf die mit Wasser verbindbaren Chlormetalle angewendet werden. — Der Schlufs aus Analogie auf die übrigen Chloride ist überdiefs, wie alle solchen Schlüsse, nicht streng beweisend.

Wäre dieser Schlufs zuläfsig, so könnte man für die entgegengesetzte Meinung ebenso auffallende Thatsachen anführen. Cyanquecksilber nemlich löst sich, wie auf das Klarste dargethan werden kann, als solches, ohne Wasserzersetzung in Wasser auf. Die stärksten Sauerstoffsäuren scheiden aus diesem wasserhaltigen Cyanmetalle keine Blausäure aus, und die kräftigsten Salzbasen fällen kein Oxyd. Ebenso verhält sich das einfach Cyaneisen gegen die Säuren und Basen. Die Cyanmetalle haben nun die augenscheinlichste Analogie mit den Chlormetallen. Wie das Chlor vereinigt sich das Cyan begierig mit Wasserstoff und die Metalle besitzen die gleiche Affinität zum Sauerstoff. Sollte man nun daraus, dafs sich Cyanmetalle ohne Wasserzersetzung auflösen, nicht schliefsen dürfen, die ähnlichen Chlormetalle lösen sich ebenfalls als solche?

4) Die Verbindung der Salzsäure mit dem Ammoniak beweist nicht, dafs diese Säure sich auch mit Oxyden verbinden könne. Das Ammoniak liefert dem Chlor weder ein Metall, noch seinem Wasserstoff, Sauerstoff wie die Oxyde. Es tritt also hier ein ganz anderer Fall ein, als bei der Berührung der Salzsäure mit einem Oxyd. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften des salzsauren Ammoniaks mit jenen der meisten Chlormetalle kann ebenfalls nicht zur Entscheidung der Frage dienen. Diese Aehnlichkeit zeigt sich ebenso gut bei den wirklichen Chloriden, über deren Natur man nicht im Streite ist (Chlornatrium, Kalium, Barium u. s. w.), als bei den wäfsrigen sogenannten salzsauren Salzen.

Wenn sich nun für beide Ansichten gleich beachtenswerthe Gründe aufstellen lassen, für welche Meinung sollen wir uns entscheiden? — Die Annahme, dafs es salzsaure Salze gebe, schliefst die Existenz der Chlormetalle nicht aus. Man kann solche Chlormetalle direct aus Chlor und Metallen darstellen; die sogenannten salzsauren Salze werden beim Glühen zu Chloriden, ja schon durch den blofsen Krystallisationsprozefs scheiden sich die salzsauren Salze aus ihren Lösungen als Chlormetalle ab. Quecksilberoxyd bildet

mit wasserfreier Blausäure Cyanqueksilber unter Abscheidung von Wasser. Diefs sind Thatsachen, welche die Analyse aufser Zweifel setzt, und welche daher auch die Anhänger der Theorie von den salzsauren Salzen zugeben müssen. Die häufige Verwandlung der Chlormetalle in salzsaure Salze, und umgekehrt dieser in jene beim Auflösen, Eindampfen, Krystallisiren, macht nun, wenn man diese Meinung adoptirt, die Geschichte der Chlorverbindungen ziemlich verwikelt, und hat den Uebelstand zur Folge, dafs man einen Körper, der doch im Wesentlichen dieselben Eigenschaften behält, bald bei den Chlormetallen bald bei den salzsauren Salzen abhandeln mufs. Noch komplizirter wird das Verhalten der Chlorsalze (der doppelten Chlormetalle) durch jene Annahme. Im festen Zustande sind diese nemlich Chlorverbindungen und in den Lösungen salzsaure Doppelsalze. So wäre z. B. das Chlorqueksilber-Chlorkalium in seiner Auflösung salzsaures Queksilberoxyd mit salzsaurem Kali. Es scheint viel naturgemäfser anzunehmen, dafs diese Chlorsalze in ihrer Zusammensetzung mit den Sauerstoffsalzen analog seien. So wie die Sauerstoffsalze aus einem sauren, electro-negativen und einem basischen, electro-positiven Oxyd bestehen, so sind auch die Chlorsalze Verbindungen eines negativen Chlorids mit einem positiven. Diese schöne Analogie der Sauerstoff- und Chlorsalze würde aber bei der Auflösung der letztern ganz verschwinden, wenn man die Theorie der salzsauren Salze adoptirte. Die Sauerstoffsalze behielten ihre Zusammensetzung in der Lösung, die Chlorsalze würden aber ganz verschiedene, neue Verbindungen. — Wenn also kein vollkommen entscheidender Grund weder für die eine noch für die andere Ansicht spricht, so scheint es am zwekmäfsigsten, sich für jene Meinung zu entscheiden, welche die Erscheinungen am einfachsten erklärt, und welche am besten mit analogen Thatsachen übereinstimmt. Die Theorie, dafs die Chlormetalle als solche, nicht als salzsaure Salze, sich in Wasser lösen, erfüllt aber diese Bedingungen, und darum spreche ich mich für diese Ansicht aus.

Die Aehnlichkeit, welche das salzsaure Ammoniak mit den Chlormetallen besitzt, hat Berzelius bewogen, auch diesen Körper für ein Chlormetall, für Chlor-Ammonium anzusehen. Die Existenz eines Ammoniummetalls macht ihm besonders folgende Thatsache wahrscheinlich: Wenn man in eine ausgehöhlte Scheibe von salzsaurem Ammoniak (oder einem andern Ammoniaksalz) metallisches Queksilber bringt, das Ganze auf eine Metallplatte stellt, diese mit dem positiven Pol der galvanischen Säule in Verbindung setzt und das Queksilber mit dem negativen, so sammelt sich am negativen Pol Ammoniak und Wasserstoffgas und das Quesilber schwillt wenigstens zum fünffachen seines frühern Volums auf. Die Masse zersetzt sich sehr leicht in Queksilber, Ammoniak und Wasserstoff. Gay-Lussac und Thenard sehen sie daher für Wasserstoff-Ammoniakquecksilber an. Nach Berzelius aber kann man sie als ein Ammonium-Amalgam betrachten; als eine Verbindung von metallischem Ammonium mit Queksilber. Das metallische Ammonium selbst aber wäre kein einfacher Körper, sondern eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Stikstoff mit 4 Misch. Gew. Wasserstoff. Kömmt nun Salzsäure mit Ammoniak zusammen, so verbindet sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Ammoniak zu Ammonium, welches hierauf mit dem Chlor Chlor-Ammonium erzeugt.

So gewichtig auch die Auctorität von Berzelius ist, so kann ich mich doch nicht entschliefsen, diese Theorie anzunehmen. Es ist noch nicht geglükt, das sogenannte metallische Ammonium aus seiner Verbindung mit Queksilber oder andern Körpern isolirt auszuscheiden. Die Existenz dieses Stoffes bleibt daher hypothetisch, und es scheint mir insofern besser, das Ammonium-Amalgam von Berzelius mit Gay-Lussac und Thenard für eine Verbindung von Queksilber und Wasserstoff mit Ammoniak (*Hydrure ammoniacal de mercure*) anzusehen. — Die Aehnlichkeit des salzsauren Ammoniaks mit den Chlormetallen ist kein hinreichender Grund zu der Annahme eines Chlorammoniums. Die Chlor-

Metalle besitzen ebenfalls die gröfste Aehnlichkeit mit Sauerstoffsalzen, ohne dafs sie darum aufhören Chlormetalle zu sein. Wenn also auch umgekehrt salzsaures Ammoniak sich in seinen Charakteren den Chlorverbindungen nähert, so wird dieser Umstand noch nicht zu dem Schlusse auf ähnliche Zusammensetzung berechtigen.

Wirkung der Säuren. — Die wasserfreien Sauerstoffsäuren zersetzen die wasserfreien Chlormetalle nur indem sie selbst zersetzt werden. Es bildet sich ein neues Sauerstoffsalz und Chlorgas wird frei. Wenn z. B. wasserfreie Schwefelsäure auf geglühtes Chlornatrium (Kochsalz) wirkt, so entwikeln sich Chlor und schweflige Säure, und es entsteht schwefelsaures Natron (Natrium-Oxyd). — Auf nassem Wege, oder bei Gegenwart von Wasser in der Säure und im Chlormetall, erfolgt, wenn die Säure kräftig genug ist, Zerlegung des Wassers und dadurch Ausscheidung von Salzsäure und Bildung eines Oxydes, welches sich dann mit der zugesetzten Säure zum Salze vereinigt. Beispiel: Bereitung der Salzsäure. — Die Wasserstoffsäuren bringen entweder keine Zersetzung hervor, oder es erzeugt sich Salzsäure und eine Verbindung des Radikals der Wasserstoffsäure mit dem Metall des Chlorids. So bildet z. B. Hydrothionsäure mit Chlorqueksilber, Salzsäure und Schwefelqueksilber.

Bestandtheile. — Sehr viele Metalle sind fähig mehrere Verbindungen mit Chlor einzugehen. Man bemerkt nicht selten, dafs die Progression in den Verhältnissen des Chlors ganz analog ist mit der Progression der Sauerstoffverbindungen desselben Metalls. Die Oxyde entsprechen häufig den Chloriden in ihrer Zusammensetzung.

Jod-Metalle.

Das Jod kann sich wie es scheint mit allen Metallen vereinigen. Man wendet bis jetzt nur sehr wenige Jodmetalle medizinisch an. Ich darf daher die allgemeine Geschichte dieser Körper übergehen, weil das, was im speziellen Theil vorkommen wird, für das Studium der offizinellen Jodme-

talle vollkommen genügt. Nur die Bemerkung füge ich noch bei, dafs die Jodmetalle in den meisten Eigenschaften die gröfste Analogie mit den Chlormetallen zeigen. Gegen Wasser verhalten sie sich namentlich im Wesentlichen ganz auf dieselbe Weise wie die Chloride.

Brom und Fluor verbinden sich ohne Zweifel ebenfalls mit allen Metallen. Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt offizinell geworden.

Dasselbe gilt von den Phosphormetallen. Keines hat noch medizinische oder pharmaceutische Anwendung gefunden.

Schwefel-Metalle.

Die Schwefelmetalle gehören auch in medizinischer Hinsicht zu den wichtigern Substanzen. Wir müssen daher die allgemeine Geschichte derselben mit einiger Ausführlichkeit durchgehen.

Bereitung. — Die Hauptmethoden, nach welchen die Schwefelmetalle im allgemeinen gewonnen werden, sind folgende:

1) Erhitzen des Metalls mit Schwefel. — Durch dieses direkte Verfahren kann man die meisten Schwefelmetalle darstellen. Die Operation wird entweder, und diefs ist der gewöhnliche Fall, im Schmelztiegel vorgenommen, oder aber, um die reinen Schwefel-Verbindungen der Alkalimetalle zu bereiten, in einer mit Stikgas gefüllten und mit Queksilber gesperrten gekrümmten Glasröhre. Nicht selten ist die Verbindung von Feuererscheinung begleitet, im Moment der Vereinigung glüht die Masse.

2) Glühen eines Metalloxydes mit Schwefel. Ich habe schon früher erwähnt, dafs bei dieser Operation die Alkalien sich in Schwefelmetalle gemengt mit schwefelsauren Salzen verwandeln; dafs man auf diesem Wege mit den Erden keine Schwefel-Verbindungen erhalten könne, und dafs die übrigen offizinellen Oxyde Schwefelmetalle bilden unter Entwiklung von schwefligsaurem Gas.

3) Glühen von schwefelsauren Salzen mit Kohle. — Die Kohle entzieht in der Hitze sowohl der Schwefelsäure, als dem Oxyd den Sauerstoff, erzeugt Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Der Schwefel und das Metall vereinigen sich dann miteinander. Die so erhaltenen Schwefelmetalle sind mit Kohle gemengt. Man bereitet nach dieser Methode in den Offizinen nur die Sulphuride der Alkali-Metalle. Durch Behandlung der Masse mit Wasser löst sich das Schwefelmetall und die Kohle bleibt ungelöst zurük.

4) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Auflösungen der Metalle. — Es ist schon angegeben worden, nach welcher Theorie die Metalle von Hydrothionsäure aus ihren Lösungen gefällt werden. Die erhaltenen Schwefelmetalle sind sehr fein zertheilt; durch Schmelzen erhält man sie in dichterem Zustande. Nach diesem Verfahren gewinnt man nur Schwefelmetalle der 3ten Classe. Entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so kann die Fällung durch Schwefelnatrium vorgenommen werden.

Eigenschaften. — Alle Schwefelmetalle sind fest, brüchig und meistens fähig zu krystallisiren. Ihre Farbe ist verschieden und sie besitzen gewöhnlich Metallglanz. Nur jene der ersten Klasse haben Geruch und Geschmak. Die Schwefelmetalle schmelzen leichter als ihre Metalle, wenn diese schwer schmelzbar sind; im entgegengesetzten Falle aber kommen sie schwieriger in Flufs. Nur wenige sind flüchtig; unter den offizinellen: Schwefelzinn, Schwefelarsenik und Schwefelquecksilber. Die Schwefelmetalle mit mehreren Misch. Gew. Schwefel geben öfters den Ueberschufs desselben bei erhöhter Temperatur ab und es bleibt eine niedrigere Schweflungsstufe zurük. Doch giebt es auch viele Fälle, wo diese Zersetzung nicht eintritt, namentlich bei den Schwefelmetallen der ersten Klasse.

Der Sauerstoff wirkt entweder schon in der Kälte, so besonders bei Gegenwart von Wasser, oder aber in der

Hitze zersetzend auf die Schwefelmetalle. Die Produkte seiner Wirkung sind verschieden. Die Sulphuride der Alkalimetalle verwandeln sich in unterschwefligsaure oder schwefelsaure Salze; die übrigen Schwefelmetalle bilden bald ebenfalls schwefelsaure Salze, bald, und diefs bei hoher Temperatur, Oxyde und schweflige Säure, oder aber, und zwar die Schwefel-Verbindungen der sogenannten edeln Metalle, Metall und schweflige Säure. — Das Chlor zersetzt die Schwefelmetalle unter Bildung von Chlormetallen und Chlor-Schwefel.

In Wasser lösen sich nur die Schwefelmetalle der ersten Klasse. Die Gründe, welche dafür sprechen, dafs die Chlormetalle ohne Wasserzersetzung sich auflösen, sprechen auch dafür, dafs die Schwefelmetalle als solche löslich sind. Was daher früher über diesen Gegenstand von den Chlormetallen gesagt wurde, kann im Wesentlichen hier wieder mit blofser Aenderung der Namen Anwendung finden.

Bestandtheile. — Die Schwefel-Verbindungen eines Metalls entsprechen öfters seinen Oxydationstufen, analog den Chloriden. Solche den Oxyden proportionale Schweflungsstufen erhält man besonders, wenn die verschiedenen Oxyde eines Metalls mit Hydrothionsäure gefällt werden. Jedes Misch. Gew. Sauerstoff des Oxydes nimmt nemlich 2 Misch. Gew. Wasserstoff aus der Hydrothionsäure auf und macht dadurch so viele Misch. Gew. Schwefel frei, als Sauerstoff absorbirt wurden.

Die Selen-Metalle haben für medizinische Chemie kein Interesse.

Mit dem Kohlenstoff und Bor vereinigen sich nur wenige Metalle. Da keine dieser Verbindungen offizinell ist, so will ich nichts über ihr allgemeines Verhalten anführen.

Legirungen.

Man giebt bekanntlich den Verbindungen der Metalle untereinander den Namen Legirungen. Enthält die Verbin-

dung Queksilber, so heifst sie Amalgam. Ich werde über die Geschichte der Legirungen ziemlich kurz sein können, da ihre Eigenschaften gewöhnlich mit denen der Bestandtheile übereinkommen.

Bereitung. — Bei weitem die meisten Legirungen werden durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Metalle dargestellt. Die Verbindung erfolgt um so leichter, je näher sich die Schmelzpunkte liegen. Zwei Metalle, wovon eines strengflüssig, das andere leichtflüssig ist, verbinden sich gewöhnlich nur schwierig mit einander. Auch die Flüchtigkeit eines Metalls ist, wie nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht, öfters ein Hindernifs seiner Verbindung.

Eigenschaften. — Die äufsern Charaktere der Legirungen stimmen im Wesentlichen mit jenen der gediegenen Metalle überein. Spez. Gew., Härte, Sprödigkeit, Dehnbarkeit u. s. w. hängen ganz von den Bestandtheilen ab. Enthält ein Amalgam Ueberschufs von Queksilber, so ist es weich oder selbst flüssig. — Die Schmelzbarkeit der Legirungen richtet sich ebenfalls nach jener ihrer einzelnen Metalle. Man hat indessen beobachtet, dafs Legirungen von leichtschmelzbaren Metallen öfters bei niedrigerer Temperatur in Flufs kommen, als das leichtflüssigste Metall der Verbindung. Ein merkwürdiges Beispiel davon geben Legirungen von Wismuth, Blei und Zinn in verschiedenen Verhältnissen. So schmilzt das Rosesche Metallgemisch: 2 Theile Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn, schon in kochendem Wasser. — Enthält eine Legirung ein flüchtiges Metall, so zersetzt sie sich in der Hitze. Das flüchtige Metall verdampft und das nicht flüchtige bleibt zurük. Beispiele hierüber geben die Legirungen des Arseniks und die Amalgame.

Die Wirkung der nichtmetallischen Elemente auf die Legirungen reduzirt sich in der Hauptsache wieder auf ihr Verhalten gegen die gediegenen Metalle. Es verdient hierüber nur erwähnt zu werden, dafs viele Legirungen sich schwieriger oxydiren, als die Metalle für sich.

Auch gegen das Wasser und die Säuren verhalten sich die Legirungen wie ihre einzelnen Metalle.

Bestandtheile. — Die meisten Chemiker sehen die Legirungen nicht als chemische Verbindungen in bestimmten Proportionen an, sondern als blofse Gemenge in jedem nur denkbaren Verhältnifs. Diese Meinung ist dadurch entstanden, dafs man die Metalle untereinander in sehr mannigfalligen Gewichtsmengen verbinden kann. Es ist jedoch auch denkbar, ja aus mehreren Gründen selbst nicht unwahrscheinlich, dafs zwischen zwei Metallen nur wenige Verbindungen in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen existiren, und dafs alle übrigen nur Gemenge derselben sind. — Bei weitem die gröfste Zahl der Legirungen enthält nur zwei Metalle; doch giebt es auch mehrere aus drei Metallen bestehend; selten aber sind jene, welche 4, 5, oder noch mehr Metalle enthalten.

Salze.

Die Definition des Begriffes von Salz ist oben S. 47. gegeben worden. Die einzig wichtige Familie offizineller Metallsalze sind die Sauerstoff-Salze. Von diesen allein soll daher in dieser allgemeinen Geschichte die Rede sein. — Die wichtigsten Charaktere der Wasserstoffsalze sind schon bei dem Ammoniak angegeben worden.

Sauerstoff-Salze.

Verbindungen zusammengesetzter oxydirter Körper untereinander, oder eines Oxyds mit einer wasserstofffreien Verbindung. (Die Sauerstoffsalze werden häufig geradezu Salze, ohne weitern Zusatz, genannt.)

Eine sehr grofse Zahl von Sauerstoffsalzen hat medizinische und pharmaceutische Anwendung. Wir müssen daher die allgemeine Geschichte derselben mit besonderer Sorgfalt durchgehen.

Die Sauerstoffsalze zerfallen nach ihrer Zusammensetzung in drei Abtheilungen:

1) Neutrale Salze; sie enthalten gleiche Misch. Gew. Säure und Basis, oder electronegativen und electropositiven Bestandtheil.

2) Saure Salze; sie enthalten gegen ein Mischungsgewicht Basis, mehr als ein Misch. Gew. Säure.

3) Basische Salze; sie enthalten auf ein Misch. Gew. Säure mehr als ein Misch. Gew. Base.

Ehemals bestimmte man die neutrale, saure oder basische Eigenschaft der Salze durch Reaction mit Pflanzenfarben. Wenn ein Salz Lakmus röthete, wurde es sauer genannt, bräunte es Kurkuma, so war es basisch und veränderte es diese beiden Farben nicht, so wurde es für neutral gehalten. Abgesehen davon, dafs durch diese Methode nur die auflöslichen Salze geprüft werden konnten, war gegen dieselbe einzuwenden, dafs die Reaction auf Pflanzenfarben die neutrale, saure oder basische Eigenschaft der Salze nicht immer mit Bestimmtheit zu entscheiden im Stande sei. Wenn z. B. eine sehr schwache Säure mit einer sehr kräftigen Base sich vereinigt, so kann die Verbindung in der Zusammensetzung die gröfste Analogie mit den übrigen neutralen Salzen besitzen, und demungeachtet alkalisch reagiren, weil die schwache Säure die starke Basis nicht vollkommen abzustumpfen vermag. Ein Beispiel hierüber liefert das kohlensaure Kali, welches Kurkuma stark bräunt, obwohl es in seinen Bestandtheilen mit den übrigen neutralen Salzen übereinkömmt. Es ist überhaupt wissenschaftlicher die Zusammensetzung eines Salzes zur Richtschnur bei der Beurtheilung dieses Gegenstandes zu nehmen, als das Verhalten gegen reagirende Farben.

Die älteren Chemiker befolgten ganz andere Eintheilungen ihrer Salze. So unterschieden sie: saure Salze, worunter sie blofs die Säuren verstunden. Alkalische Salze, oder Laugensalze, die jetzt sogenannten Alkalien; Neutralsalze, wohin die Verbindungen der Säuren mit den Alkalien ge-

rechnet wurden, und Mittelsalze, worunter sie die Salze der Erden und der übrigen Metalloxyde verstunden. Diese sogenannten Mittelsalze wurden dann wieder abgetheilt in erdige und metallische Mittelsalze, welche letztere man auch geradezu Metallsalze nannte. — Ich führe diese Eintheilung nur darum kurz an, weil man jene Namen noch öfters in chemischen Schriften liest, und es daher gut ist auch den Begriff zu kennen, der ehemals damit verbunden wurde.

Bereitung. — So mannigfaltig die Methoden sind, nach welchen Sauerstoffsalze gewonnen werden können, so läfst sich doch nach einigen Verfahrungsarten eine grofse Zahl derselben darstellen. Diese Methoden mögen hier näher erwähnt werden.

1) Directe Verbindung der Säure mit dem Oxyd. — Die Vereinigung der beiden Stoffe erfolgt am leichtesten, wenn das Oxyd als Hydrat und frisch gefällt, noch nafs, mit der Säure in Berührung gesetzt wird. Man wendet die Säure gewöhnlich mit etwas Wasser verdünnt an. Ist das Salz löslich, so wird es zum Krystallisiren hingestellt oder zur Trokne eingedampft. Die unlöslichen Salze werden selten nach dieser Methode bereitet, weil man sie leicht mit freiem Oxyd gemengt erhält, und weil sie meistens lösliche saure Salze bilden, wenn man einen Ueberschufs von Säure auf die Basis wirken läfst.

2) Zersetzung von kohlensauren Salzen durch freie Säuren. — Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs bei dieser Bereitung die Kohlensäure unter Aufbrausen ausgetrieben wird und so das neue Salz entsteht. Nach dieser Methode können viele Salze sehr einfach und ökonomisch-vortheilhaft gewonnen werden.

3) Bereitung durch doppelte Verwandtschaft. Es ist bekannt, dafs wenn zwei lösliche Salze mit einander in Berührung kommen, und durch ihre wechselseitige Zersetzung ein neues unlösliches Salz entstehen kann, dieses sich wirklich fällt. Man erhält also bei dieser Operation zwei neue Salze, das unlösliche und ein zweites, welches

in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Mischt man z. B. eine Auflösung von schwefelsaurer Bittererde mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, so fällt sich kohlensaure Bittererde und in der Flüssigkeit ist schwefelsaures Kali, welche beide Salze dann besonders benützt werden können. — Diese Bereitungsart der Salze findet eine sehr häufige Anwendung, vorzüglich zur Gewinnung unlöslicher Salze.

4) Auflösung der Metalle in Salpetersäure oder Schwefelsäure. — Auf diese Weise können nicht nur salpetersaure und schwefelsaure Salze gewonnen werden, sondern aus diesen, nach dem vorigen dritten Verfahren, wieder verschiedene andere. Das Nähere über die Behandlung der Metalle mit den genannten Säuren ist schon oben bei der Geschichte der gediegenen Metalle angegeben worden.

5) Methode von Berard. — Die Metalle werden gehörig zertheilt (in Spähnen oder durch Ausgiefsen des geschmolzenen Metalls in kaltes Wasser granulirt), mit verdünnten Säuren übergossen und einige Zeit stehen gelassen. Man schüttet hierauf die Flüssigkeit ab, so dafs das Metall nur noch schwach benezt ist. Es erfolgt durch den Sauerstoff der Luft sehr rasche Oxydation, welche noch durch öfteres Umrühren der Masse befördert wird. Ich brauche kaum anzuführen, dafs die Ursache dieser leichten Aufnahme von Sauerstoff (neben der feinen Zertheilung des Metalls) keine andere ist, als die Gegenwart von Wasser und freier Säure, welche nach den Gesetzen der prädisponirenden Verwandtschaft auf das Metall wirkt. Hat sich eine gehörige Menge von Oxyd gebildet, so übergiefst man die ganze Masse neuerdings mit der verdünnten Säure, welche früher abgegossen wurde. Diese löst das Oxyd auf. Ist diefs geschehen, so schüttet man die Flüssigkeit wieder ab, läfst das befeuchtete Metall sich abermals an der Luft oxydiren, giefst die vorige Lösung wieder auf, u. s. w., u. s. w.; kurz man wiederholt diese Operationen so oft, bis man eine gehörig konzentrirte Salzlösung erhalten hat, welche dann

krystallisirt oder eingedampft wird. — Durch dieses Verfahren lassen sich nach Berard mehrere Salze sehr ökonomisch im Grofsen gewinnen, z. B. schwefelsaures und essigsaures Kupfer und essigsaures Blei. Bei Anwendung von Salzsäure erhält man Chlormetalle, und kann namentlich auf diese Weise auch im Grofsen Chlorzinn bereiten.

Eigenschaften. — Alle Sauerstoffsalze sind bei der gewöhnlichen Temperatur fest. Enthalten sie eine farblose Säure und ein weifses Oxyd, so sind sie farblos oder weifs; ist aber die Basis gefärbt, so besitzen die Salze eine sehr verschiedene Farbe, doch so, dafs jene mit demselben Oxyde und verschiedenen farblosen Säuren, mit sehr wenigen Ausnahmen, gleich gefärbt sind. Ich werde das Nähere hierüber bei den Salzen der einzelnen Oxyde anführen. Nur zwei offizinelle Säuren, welche Salze bilden können, sind gefärbt, die Chromsäure und die Mangansäure; diese bilden ebenfalls gefärbte Salze. Die löslichen Salze sind fähig zu krystallisiren und auch die unlöslichen kommen häufig in der Natur krystallisirt vor. Alle offizinellen Sauerstoffsalze sind geruchlos. Sie besitzen nur dann Geschmak, wenn sie in Wasser löslich sind; die unlöslichen sind geschmaklos. Der Geschmak ist äufserst mannigfaltig, doch bemerkt man, dafs die Salze einer Basis, mit einigen Ausnahmen, einen ähnlichen Geschmak besitzen. So schmeken z. B. die löslichen Bittererdesalze eigenthümlich bitter, die Eisenoxydsalze herb, zusammenziehend, die Bleisalze widerlich süfs und adstringirend.

Ueber die Wirkung der Wärme auf die Salze läfst sich wenig allgemein gültiges feststellen. Die wasserhaltigen geben ihr Wasser ab; ist diefs nur mechanisch beigemengt (hygroscopisches Wasser), so verdampft es schon bei 100° C.; ist es aber chemisch gebunden (Krystallwasser) so verflüchtigt es sich erst vollständig in der Glühhitze. — Ueber das weitere Verhalten der Salze bei erhöhter Temperatur, läfst sich nur bemerken, dafs viele schmelzen, einige sich verflüchtigen, mehrere keine Zersetzung erleiden, mehrere

mittels mehr findet; es scheidet sich daher aus der Flüssigkeit im festen Zustande ab.

Wenn die Trennung des Salzes von dem Wasser zu rasch erfolgt, bildet es gewöhnlich keine vollkommen regelmäfsigen Krystalle, ja es setzt sich nicht selten als eine dichte compacte Masse ab, welche höchstens krystallinische Textur zeigt. Um schöne Krystalle zu erhalten, macht man daher in der Regel keine vollkommen konzentrirte Lösungen, und läfst diese in der Kälte allmählig verdunsten. Handelt es sich aber darum ein Salz schnell zu krystallisiren, so wird eine Lösung desselben in kochendem Wasser bereitet und diese so weit eingedampft, dafs selbst die heifse Flüssigkeit zu krystallisiren anfängt. Man erkennt diefs daran, dafs sich auf der Lösung ein Salzhäutchen bildet. Stellt man nun diese vollkommen gesättigte Flüssigkeit in die Kälte, so erfolgt die Krystallisation in sehr kurzer Zeit. — Aus der Mutterlauge erhält man gewöhnlich, durch abermaliges Eindampfen derselben, eine neue Quantität von Krystallen. — Die gröfsere oder geringere Leichtigkeit der Krystallisation hängt auch von der Natur der Gefässe ab. Haben diese sehr glatte Wände, so legen sich die Krystalle schwierig an dieselben an und die Abscheidung des Salzes wird gehindert. So beobachtet man z. B., dafs in Gefässen von Glas die Krystallisation öfters sehr langsam und unvollständig erfolge, während sie in Gefässen von Holz, Steingut oder unglasirtem Porzellan (Biscuitmasse) mit Leichtigkeit vor sich geht. — Feste Körper, welche sich in der Salzlösung befinden erleichtern das Krystallisiren in hohem Grade. Darum spannt man z. B. im Grofsen bisweilen in den Krystallisationsgefässen Fäden nach verschiedenen Richtungen aus (Kandiszuker), oder bringt hölzerne Stäbe in die Salzlösung (essigsaures Kupfer). Die Krystalle selbst befördern auch die weitere Krystallisation.

Das Wasser kann bei einer bestimmten Temperatur nur eine gewisse Menge eines Salzes auflösen. Hat es diese möglichst grofse Quantität aufgenommen, so sagt man, die

Flüssigkeit sei gesättigt. Es ist aber wohl zu bemerken, dafs diese Sättigung von der Temperatur abhängig sei; daher kann eine vollkommen konzentrirte, kalt bereitete Lösung noch eine neue Menge desselben Salzes auflösen, wenn sie erhitzt wird. — Eine gesättigte Salzlösung hat ferner die Eigenschaft noch andere Salze aufzulösen. So nimmt z. B. eine ganz konzentrirte Auflösung von salpetersaurem Kali eine nicht unbeträchtliche Menge von salpetersaurem Kalk auf. Noch mehr, ist diese Lösnng des neuen Salzes erfolgt, so löst die Flüssigkeit wieder eine gewisse Menge von dem Salze auf, womit sie zuerst gesättigt wurde. So kann z. B. kaltes Wasser $1/7$ salpetersaures Kali auflösen; wird nun in dieser Flüssigkeit salpetersaurer Kalk gelöst, so vermag die neue Lösung abermals $1/7$ salpetersaures Kali aufzunehmen.

Wirkung der Säuren. — Das Verhalten der Sauerstoffsäuren gegen die Salze richtet sich theils nach ihrer Verwandtschaft zu der Basis, theils nach den bekannten Modificationen der Affinitäts-Erscheinungen, von welchen besonders das Gesetz der chemischen Masse und die Regel, dafs sich unlösliche Verbindungen vorzugsweise bilden, zu erwähnen sind. Kömmt mit einem Salz eine Säure in Berührung, welche gröfsere Verwandtschaft zu der Basis hat, als die im Salz enthaltene Säure, so wird diese ausgetrieben und es entsteht ein neues Salz mit der zugesetzten Säure. Ist die Verwandtschaft derselben aber geringer, so tritt entweder keine Wirkung ein, oder wenn die neu zugemischte schwächere Säure in gröfseren Quantitäten einwirkt, zieht sie einen Antheil der Basis an, so dafs zwei saure Salze entstehen. Wenn die zu dem Salze gesetzte Säure mit dessen Basis eine unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindung bilden kann, so entsteht diese, ausgenommen wenn die beigemischte Säure sehr schwach ist. In diesem Falle besiegt die beträchtliche Verwandtschaft der Säure im Salze zu dessen Basis die Tendenz eine unlösliche Verbindung hervorzubringen. Bildet die zugesetzte Säure keine unlösliche

Verbindung und treibt sie auch die Säure des Salzes nicht in Gas oder Dampfgestalt aus (tritt also die Tendenz zur Gas- oder Dampfform nicht ein), so theilt sie sich gewöhnlich mit der Säure des Salzes in ihre Basis, so dafs sich zwei saure Salze erzeugen. — Die Wasserstoffsäuren zeigen insofern Verschiedenheit in ihrer Wirkung von jener der Sauerstoffsäuren, als sie, wie bekannt, keine neuen Salze bilden, sondern Chlor, Jod, Schwefelmetalle u. s. w. Auch wenn die Wasserstoffsäure sehr schwach ist, bewirkt sie gewöhnlich Zersetzung des Salzes, falls die neue Verbindung unlöslich ist. So fällt z. B. die schwache Hydrothionsäure Schwefelmetalle aus neutralen Salzen mit den kräftigsten Säuren.

Die offizinellen nichtmetallischen Säuren des unorganischen Reichs wirken auf die Basen in folgender Verwandtschaftsordnung: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Hydriodsäure, Phosphorsäure, schweflige Säure, Borsäure, Kohlensäure, Hydrothionsäure, Blausäure. — Es ist kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dafs die bei der Verwandtschaftslehre angegebenen Modificationen diese Affinitätsreihe in gewissen Fällen verändern können.

Wirkung der Metalloxyde. — Die allgemeinen Regeln, welche vorhin über die Wirkung der Säuren auf die Salze aufgestellt wurden, lassen sich auch auf das Verhalten der Metalloxyde anwenden. Ich halte es daher für genügend hier nur die Verwandtschaftsreihe der Metalloxyde zu den Säuren anzuführen. Man hat die Wirkung der Metalloxyde bis jetzt fast blofs auf nassem Wege untersucht, d. h. auf Salzlösungen, und auch in dieser Hinsicht sind unsere gegenwärtigen Kenntnisse über diesen Punkt noch ziemlich schwankend und mangelhaft. Die Metalloxyde der ersten Classe, die Alkalien, besitzen die gröfste Verwandtschaft zu den Säuren, und zwar in folgender Ordnung, mit der stärksten Base engefangen: Kali, Natron, Lithon, Baryt, Strontian und Kalk. Auf diese Oxyde folgt die Bittererde. Die Affinitätsreihe der übrigen Metalloxyde ist noch nicht

mit vollgültiger Bestimmtheit ausgemittelt. Dumas stellt in seinem Handbuch der technischen Chemie (II. Bd. deutsche Uebersetzung. Weimar 1830. S. 81.) die noch nicht angeführten offizinellen Oxyde rüksichtlich ihrer Verwandtschaft zu den Säuren in folgender Ordnung auf: Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Silberoxyd, Cadmiumoxyd (?), Queksilberoxydul, Queksilberoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxydul, Wismuthoxyd, Platinoxyd, Goldoxyd, Zinnoxyd. — Diese Tabelle ist indessen nur als ein Versuch anzusehen sich der Wahrheit zu nähern. Gröfsern Nutzen, als eine solche Verwandtschaftstafel, wird gewifs bei der Beurtheilung der Einwirkung der Basen die sorgfältige Rüksicht auf alle die Affinität modifizirenden Umstände gewähren. Diese werden nur in dem Falle die Frage über das Verhalten des Oxydes zu der Salzlösung nicht genügend beantworten, wenn sich eine neue, leicht auflösliche Verbindung bilden kann. (Das Ammoniak kömmt in der Verwandtschaftsfolge zu den Säuren zwischen den Kalk und die Bittererde zu stehen.) — Bei der Betrachtung der Wirkung der Basen verdient auch die Eigenschaft von manchen derselben Doppelsalze zu bilden besondere Rüksicht. Eine Basis scheidet öfters wegen dieser Eigenschaft eine andere, welche geringere Verwandtschaft zu den Säuren hat, nicht vollständig ab. So verhält sich z. B. das Ammoniak gegen die Bittererde-Salze; es fällt nur einen Theil Bittererde und der andere Antheil der Bittererde Verbindung bildet mit dem neuen Ammoniak-Salz ein Doppelsalz.

Wirkung der Salze. — Auch diese Wirkung ist fast nur bei Gegenwart von Wasser untersucht worden. Das Verhalten der Salze gegen einander auf nassem Wege ist übrigens, zumal für medizinische Chemie, fast allein interessant. Die allgemeinen Regeln, welche sich in dieser Beziehung aufstellen lassen, sind folgende:

1) Kommen zwei Salzlösungen zusammen, und es kann sich durch die Wirkung der beiden Salze aufeinander ein

neues unlösliches oder sehr schwer lösliches Salz erzeugen, so bildet sich dieses und es entsteht daher ein Niederschlag. Dieses Gesetz ist zwar das allgemeine, dafs sich die unlöslichen Verbindungen vorzugsweise erzeugen; da es aber bei der Wirkung der Salze aufeinander eine ganz besonders häufige Anwendung findet, so verdient es hier eine wiederholte Erwähnung. — Weifs man also welche Salze unlöslich oder schwer löslich sind, so wird man immer zum Voraus bestimmen können, ob bei der Mischung zweier Salzlösungen ein Niederschlag erfolgen mufs oder nicht. Bringt man z. B. zu einer Auflösung von schwefelsaurem Natron eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so wird sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden, weil diese Verbindung unlöslich ist. Wir haben oben schon einige allgemeine Bestimmungen über die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Salze kennen gelernt, welche uns bei der Beurtheilung dieses Gegenstandes leiten können. Durch das Studium der einzelnen Salze wird es ferner nicht besonders schwierig werden, die übrigen unlöslichen Salze im Gedächtnifs zu behalten. Mit Hülfe des allgemeinen Gesetzes der vorzugsweisen Bildung unlöslicher Verbindungen werden wir dann, das für die medizinische Anwendung der Salze wichtige Verhalten derselben gegen einander für jeden einzelnen Fall kennen gelernt haben.

2) Bringt man ein unlösliches oder schwerlösliches Salz mit der Auflösung eines löslichen in Berührung und es kann durch die wechselseitige Zersetzung ein neues unlösliches entstehen, so bildet sich dieses wirklich. Wenn man z. B. auf den unlöslichen phosphorsauren Kalk eine Lösung von kohlensaurem Kali wirken läfst, so erzeugt sich ein neues unlösliches Salz, kohlensaurer Kalk und in der Flüssigkeit findet sich phosphorsaures Kali. Werden nun diese beiden Salze noch längere Zeit in Berührung gelassen, so entsteht neuerdings phosphorsaurer Kalk und kohlensaures Kali. Diese Erscheinung erklärt sich ganz einfach aus dem obigen Gesetz. Das phosphorsaure Kali und der kohlensaure Kalk

können nemlich durch ihre Wechselwirkung abermals ein neues unlösliches Salz hervorbringen. — Wir verdanken diese wichtigen Erfahrungen über die Wirkung der löslichen und unlöslichen Salze aufeinander den Versuchen von Dulong.

3) Werden die Lösungen zweier auflöslichen Salze, welche durch ihre Zersetzung keine unlösliche Verbindung bilden können, zusammengemischt, so zeigt nichts eine Zerlegung an. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs diese den Verwandtschaftsgesetzen gemäfs erfolgt, d. h. dafs die stärkste Säure sich mit der kräftigsten Basis verbindet. Dampft man die Mischung ab, so scheidet sich jenes Salz zuerst aus, welches am schwierigsten löslich ist. Die Produkte der Eindampfung zeigen nun zwar allerdings häufig eine wechselseitige Zersetzung, man erhält zwei neue Salze; die Bildung derselben läfst sich aber auch dem Umstande zuschreiben, dafs sich jene Verbindungen vorzugsweise erzeugen, welche die geringste Löslichkeit besitzen.

Bestandtheile. — Ueber die Zusammensetzung der neutralen sauren und basischen Salze habe ich schon oben das Allgemeine angeführt. Die Progression der Säure bei den sauren Salzen ist ganz regelmäfsig, nach den bekannten stöchiometrischen Gesetzen. Die basischen Salze dagegen zeigen nicht immer dieses einfache Verhältnifs zwischen Säure und Base. Ich habe einige Beispiele hierüber bei der Stöchiometrie S. 78 angeführt. — Aus dem einfachen Verhältnifs zwischen den Bestandtheilen der neutralen Sauerstoffsalze folgt, dafs auch ein solches einfaches Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff der Basis und jenem der Säure bestehen müsse. Dieses Verhältnifs drükt immer die Zahl der Misch. Gew. von Sauerstoff der Base und Säure aus. Ein Paar Beispiele werden dieses deutlich machen. Das neutrale schwefelsaure Kaliumoxyd (Kali) enthält 1 Misch. Gew. Kali und 1 Misch. Gew. Schwefelsäure. Das Kali aber enthält 1 M. G. Sauerstoff und die Schwefelsäure 3 Misch. Gew. Es ist also klar, dafs sich beim schwefelsauren Kali der Sauerstoff des Oxyds zu jenem

der Säure verhalte wie 1 : 3. Dasselbe Verhältnifs zeigt sich auch bei allen neutralen schwefelsauren Salzen, deren Basis ein Misch. Gew. Sauerstoff enthält. — Das neutrale phosphorsaure Natron ist aus gleichen Misch. Gew. Basis und Säure zusammengesetzt. Das Natron (Natriumoxyd) enthält aber ein Misch. Gew. Sauerstoff und die Phosphorsäure 2 ½ Misch. Gew. Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Base zu jenem der Säure ist also bei diesem Salze wie 1 : 2 ½. — Analoge Verhältnisse zeigen, wie nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht, auch die sauren Salze.

Die Zusammensetzung der neutralen Salze aus 1 Misch Gew. Base und 1 Misch. Gew. Säure giebt auch ein Mittel die Bestandtheile solcher Oxyde, aus denen man bisher das Metall und den Sauerstoff nicht abscheiden konnte, durch Berechnung zu finden. Man bestimmt nemlich zuerst das Misch. Gew. des Oxydes aus dem Resultate der Analyse eines neutralen Salzes desselben durch Regel de Tri. Weifs man dann ferner aus den Gründen, welche bei der Stöchiometrie entwikelt worden sind, wie viele Misch. Gew. Sauerstoff das Oxyd enthalte, so zieht man diesen Sauerstoffgehalt von dem ganzen Misch. Gew. ab, und bekömmt also durch diese Rechnung sowohl das Gewicht des Sauerstoffs als des Metalls. Es soll z. B. nach diesem Grundsatz die Zusammensetzung der Bittererde (des Magnesiumoxydes) berechnet werden. Man analysirt zuerst ein Bittererde-Salz in diesem Fall am besten die schwefelsaure Bittererde. Dieses Salz enthält im neutralen wasserfreien Zustande nach Berzelius 100 Bittererde und 193,985 Schwefelsäure. Das Misch. Gew. der Bittererde, aus dieser Analyse nach der mit Recht zu machenden Voraussetzung berechnet, dafs das Salz 1 Misch. Gew. Schwefelsäure und 1 Misch. Gew. Bittererde enthalte, beträgt nun 25,835. — Die Menge der Schwefelsäure verhält sich nemlich zu der Menge der Bittererde, wie das Misch. Gew. der Schwefelsäure zu dem zu suchenden Misch. Gew. der Bittererde. Die Proportion ist folglich:

193,985 : 100 : : 50,1165 : x = 25,835.

Diese 25,835 Bittererde enthalten 1 Misch. Gew. Magnesium und 1 Misch. Gew. Sauerstoff. Das Misch. Gew. des Sauerstoffs von dieser Zahl abgezogen liefert folglich das Misch. Gew. des Magnesiums und daher die Zusammensetzung der Bittererde: 15,835 Magnesium, 10,0 Sauerstoff.

Sauerstoff-Salze mit verschiedenen Säuren.

Zum Beschlufs der allgemeinen Geschichte der Sauerstoffsalze will ich noch die Haupt-Charactere der offizinellen Gattungen dieser Salze mit der nemlichen Säure kurz zusammenstellen. Ich zähle die Gattungen nach der Ordnung auf wie die Säuren abgehandelt wurden.

Salpetersaure Salze. — Die Gegenwart eines salpetersauren Salzes läfst sich durch folgende Reactionen erkennen: Im gepulverten Zustande auf glühende Kohlen gestreut bringt es eine sehr lebhafte Verbrennung hervor. (Es zersetzt sich nemlich in der Hitze und die Salpetersäure giebt Sauerstoff an die Kohle ab.) Mit Schwefelsäure destillirt liefert es Salpetersäure und als Rükstand ein schwefelsaures Salz. Sind nur kleine Mengen des salpetersauren Salzes zur Untersuchung vorhanden, so kann man es, nach H. Rose, mit Kupferfeile mischen und hierauf mit konzentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzen. Es entwikeln sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure. — In einer Lösung erkennt man die salpetersauren Salze entweder durch Abdampfen der Flüssigkeit und Reaction auf das feste Salz, wie es eben angegeben wurde, oder aber durch directe Prüfung nach folgendem Verfahren: Man vermischt die Lösung mit Salzsäure, bringt dann ein Häutchen ächtes Blattgold in die Flüssigkeit und erhitzt. Es bildet sich Königswasser, wodurch das Gold wenigstens theilweise gelöst wird. Die Reaction auf Gold mit den später anzuführenden Stoffen wird seine Lösung aufser Zweifel setzen, wenn sie auch

sehr unvollständig gewesen wäre. Chlorsaure und jodsaure Salze zeigen übrigens dasselbe Verhalten; um die Gegenwart des salpetersauren Salzes aufser Zweifel zu setzen nimmt man daher noch folgende weitere Probe vor: Die Lösung wird mit etwas Schwefslsäure versetzt, worauf man in die Flüssigkeit kleine Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt und erwärmt. Es entsteht, wenn ein salpetersaures Salz zugegen ist, bald eine dunkelbraune Färbung, besonders in der Nähe der Krystalle. Sollte die Auflösung sehr verdünnt sein, so würde keine Reaction eintreten. Man mufs daher in einem solchen Falle die Flüssigkeit gehörig eindampfen bevor man entscheidet.

Phosphorsaure Salze. — Die festen phosphorsauren Salze mit Schwefelsäure befeuchtet und zwischen einer Zange mit Platinspitzen in die innere Flamme des Löthrohrs gehalten, ertheilen, nach Fuchs, der äufsern Flamme eine grünliche Farbe. Ein ähnliches Verhalten zeigen übrigens auch die borsauren Salze. (Ueber die Methode der Entdekung phosphorsaurer Salze am Löthrohr von Berzelius, s. dessen Anwendung des Löthrohrs, u. s. w. S. 111.) — Die Reactionen auf lösliche phosphorsaure Salze habe ich schon früher S. 194. angegeben. Ich füge nur noch bei, dafs der Niederschlag von phosphorsaurem Blei vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen, nach dem Abkühlen ein krystallinisches Korn bildet.

Schwefelsaure Salze. — Die löslichen schwefelsauren Salze werden durch die schon angeführte Reaction mit salpetersaurem Baryt leicht erkannt. — Die Gegenwart eines unlöslichen schwefelsauren Salzes findet man am schnellsten durch Prüfung vor dem Löthrohr nach der Methode von Smithson: Das schwefelsaure Salz wird mit kohlensaurem Natron gemengt und auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt. Es bildet sich Schwefelnatrium, welches auf ein benetztes Stük Silber gelegt dieses braun oder braunschwarz färbt, indem sich Schwefelsilber erzeugt. Ein an-

derer Theil des so behandelten schwefelsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure übergossen entwikelt Schwefelwasserstoffgas, dessen Ausscheidung schon durch den Geruch, dann durch die Bräunung eines in essigsaures Blei getauchten Papiers angezeigt wird. Bei dem Glühen des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Natron und Kohlenpulver im Tiegel erhält man dieselben Resultate.

Kohlensaure Salze. — Das Aufbrausen, welches sie beim Uebergiefsen mit Säuren hervorbringen dient schon zur Erkennung ihrer Gegenwart. Leitet man zum Ueberflufs das Gas in einen kleinen Cylinder mit Kalkwasser, so entsteht ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Borsaure Salze. — Sie scheiden mit nicht zu stark verdünnter Schwefelsäure erwärmt beim Erkalten Krystalle von Borsäure ab. Wird das borsaure Salz mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist versetzt, und entzündet, so brennt es mit hellgrüner Flamme. Diese Färbung zeigt sich besonders, wenn die Masse umgerührt wird oder wenn man das Gemisch auf Papier oder Baumwolle verbrennt.

Wir haben nun mit diesen Betrachtungen die allgemeine Geschichte der Sauerstoffsalze beendigt. Die übrigen Familien von Salzen besitzen so untergeordnetes Interesse für medizinische Chemie, dafs es mir unnöthig scheint eine allgemeine Geschichte derselben zu geben. Die wenigen Chlor-, Jod- und Schwefelsalze, welche in den Offizinen vorkommen, werden im speziellen Theil angeführt werden.

Bevor wir zu den einzelnen Metallen übergehen, will ich die Eintheilung angeben, nach welcher ich dieselben vortragen werde. — Wenn man die Metalle nach dem Verhalten ihrer Oxyde abtheilt, zerfallen sie in sehr natürliche Gruppen. Diese Eintheilung wird daher schon lange von vielen Chemikern mit verschiedenen Modificationen befolgt. Nach dieser Methode lassen sich die Metalle in drei Classen trennen:

I. Metalle der Alkalien.
II. Metalle der Erden.
III. Metalle der Erze. (Schwere Metalle).

Ich werde die Charactere jeder einzelnen Classe, so wie die Abtheilung der Metalle der Erze in Ordnungen, bei diesen einzelnen Classen selbst angeben.

Erste Classe.

Metalle der Alkalien.

(Alkali-Metalle.)

Die characteristischen Merkmale der Metalle dieser Classe sind folgende: Sie besitzen die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Im gediegenen Zustande zersetzen sie das Wasser schon in der Kälte, bilden Oxyde unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff führen die gemeinschaftliche Benennung: Alkalien. Diese Oxyde zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: Sie haben einen äufserst scharfen, ätzenden Geschmak. Sie bräunen Kurkuma-Papier und stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten Lakmustinktur wieder her (sie reagiren alkalisch). In Wasser lösen sie sich mehr oder weniger leicht auf. Endlich haben sie unter allen Körpern die gröfste Verwandtschaft zu den Säuren, sie sind die kräftigsten Salzbasen. — Durch diese ausgezeichneten Eigenschaften ihrer Oxyde sind die Metalle der ersten Classe auf das genaueste characterisirt.

Die einzelnen Metalle der Alkalien sind, nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff geordnet, folgende:

Kalium. Natrium. Lithium. Barium. Strontium. Calcium. — Die vier mit gesperrter Schrift gedrukten sind offizinell; das Lithium und Strontium nicht.

Kalium.

Potassium. — *Kalium. Potassium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Metall wurde von H. Davy 1807. in dem sogenannten Kali entdekt und später besonders von Gay-Lussac und Thenard untersucht. — Es findet sich nicht im reinen isolirten Zustande in der Natur, wohl aber häufig in chemischen Verbindungen, worunter besonders das Chlorkalium und die Kaliumoxyd-Salze zu nennen sind.

Bereitung. — Davy stellte das metallische Kalium durch Zersetzung des Kalis vermittelst galvanischer Electricität dar. Dieses Verfahren liefert eine äufserst geringe Menge Kalium, so dafs es jetzt nur noch wissenschaftliches Interesse hat. Auch die Methode von Gay-Lussac und Thenard das Kali durch glühendes Eisen zu zerlegen ist zu komplizirt, und giebt eine zu geringe Ausbeute, als dafs sie noch Empfehlung verdiente.

Die beste Methode das Kalium darzustellen, ist die von Brunner verbessert von Berzelius und Wöhler. Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dafs man kohlensaures Kali in Gefässen von Schmiedeisen durch Kohle bei heftiger Weifsglühhitze zersetzt. — Zu diesem Zweke bereitet man zuerst ein inniges Gemeng von kohlensaurem Kali und Kohle durch Verbrennung von reinem Weinstein nach der Weise, die später beim kohlensauren Kali näher beschrieben werden wird. Dieses Gemeng (die Weinsteinkohle) bringt man, nachdem es allenfalls mit etwas frisch ausgeglühtem Kohlenpulver versetzt worden ist, noch heifs in eine der Flaschen von geschmiedetem Eisen, in welchen das Queksilber in den Handel kömmt. Damit alles Queksilber aus der Flasche entfernt sei, wird sie vor dem ersten Gebrauch ausgeglüht, wobei sich das Metall, das allenfalls noch in einer Spalte festsitzt, verflüchtiget. Die Flasche wird beiläufig zu ⅔ ihres Raumes mit der Weinsteinkohle gefüllt.

Um die Weifsglühhitze, welche zur Reduction des Kaliums nothwendig ist, hervorzubringen, läfst man sich in einer Eke des Laboratoriums einen Windofen bauen, der vom Feuerraum aus 6—8 Schuh hoch aufgemauert und mit einem geräumigen Aschenherd versehen ist. Man bringt nun die Flasche in den Ofen, schraubt an ihre Oeffnung ein Stük von einem Flintenlauf, von höchstens einem Schuh Länge, und erhitzt so lange, bis sich im innern Raum des Gef äfses grüne Dämpfe von metallischem Kalium zeigen und die Gase an der Oeffnung des Flintenlaufes, sich von selbst mit heller blaulichtweifser Flamme entzünden. Nun wird eine Vorlage von folgender Construction angelegt. Sie bildet eine länglich vierekige Kapsel von starkem gut verniethetem und verlöthetem Eisenblech, welche mit einem eisernen Dekel verschlossen werden kann. Ihre Höhe beträgt beiläufig 10″, die Länge 8″ und die Breite 4″. An den beiden schmalern Wänden sind zwei einander gegenüberstehende, mit vorragenden Rändern versehene Oeffnungen angebracht, wovon die eine genau so weit ist, dafs sie den Flintenlauf fest schliefsend aufnehmen kann. Man füllt die Vorlage ungefähr zur Hälfte mit Stein-Oel, setzt sie mit dem Flintenlauf in Verbindung, und befestigt in die mit demselben korrespondirende Oeffnung eine weite gekrümmte Röhre von Kupfer, die bis gegen den Boden der Vorlage unter das Steinöl taucht. Die Dämpfe des Kaliums nehmen durch diese Röhre ihren Ausgang und kondensiren sich in dem Steinöl; die gas- und dampfförmigen Produkte der Operation verflüchtigen sich theils durch die zweite Oeffnung der Kapsel, theils durch die Fugen des nicht hermetisch schliefsenden Dekels derselben. Um die Kondensation des Metalls möglichst vollständig zu machen, mufs die Vorlage durch kalte, nasse Tücher, Schnee, Eis oder Kälte erzeugende Mischungen beständig kalt erhalten werden. — Wenn die Operation einige Zeit im Gange war fängt der Flintenlauf an sich zu verstopfen. Um diefs zu hindern, öffnet man den Dekel der Vorlage, nimmt die kupferne Röhre heraus und fährt durch die zweite

Oeffnung der Kapsel mit einem eisernen Ladstok, dessen eines Ende breit geschlagen und zugespitzt ist, in den Flintenlauf und sucht die verstopfende Masse mechanisch herauszuschaffen. Diefs mufs mehrmals während der Darstellung des Kaliums wiederholt werden. Trotz dieser Vorsichtsmafsregel tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo es nicht mehr gelingt den Flintenlauf von der angehäuften Masse frei zu machen. Nun unterbricht man die Operation schnell und nimmt zu diesem Zweke die Queksilberflasche mit einer eisernen Zange aus dem Ofen.

Nach dem Erkalten der Vorlage wird das Steinöl abgegossen; das Kalium findet sich in erbsengrofsen und grössern silberweifsen Kugeln am Grunde des Gefäfses. — Die kupferne Röhre enthält noch eine beträchtliche Quantität Kalium, welches unter Steinöhl mechanisch herausgebracht wird. — Bei der Reinigung des Flintenlaufs von dem verstopfenden Gemeng, welches wie es scheint gröfstentheils aus Kali und Kohle besteht, die von den Gasen und Dämpfen mechanisch mit fortgerissen wurden, ist Vorsicht zu empfehlen. Das Gemeng hält nemlich noch metallisches Kalium, das öfters mit Heftigkeit an der Luft explodirt. Ueberhaupt sind bei der ganzen Operation mehrere Vorsichtsmafsregeln zu nehmen, deren Angabe der Raum verbiethet, worüber aber die Erfahrung leicht belehren wird. Mit dem Rükstand in der Flasche kann wenigstens noch einmal Kalium bereitet werden.

Das so erhaltene Kalium ist noch mit fremden Stoffen, einer grauen und grünen Masse und Kohle, gemengt, oder vielleicht mit Kohle chemisch verbunden. Um diese Körper zu entfernen wird es einer zweiten Destillation unterworfen. Man bringt es in ein eisernes Retörtchen, übergiefst es mit etwas Steinöl, legt eine gläserne Vorlage an, in der sich ebenfalls Steinöl befindet und erhitzt. — Das reine Kalium wird in ein hermetisch schliefsendes Gefäfs fest eingeprefst und unter rectificirtem Steinöl aufbewahrt.

Die Theorie der Bildung des Kaliums ist einfach. Beim heftigen Glühen des Gemengs von kohlensaurem Kali und Kohle wird die Kohlensäure ausgetrieben und bei der Berührung mit der Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt. Das dadurch frei gewordene Kaliumoxyd (Kali) giebt seinen Sauerstoff an einen andern Theil Kohle ab, wodurch eine neue Quantität Kohlenoxydgas entsteht, und metallisches Kalium frei wird. Aufser diesen Hauptprodukten erzeugt sich noch eine graue und grüne Masse, welche mit dem Kalium in die Vorlage übergeht. Diese verwandelt sich an der feuchten Luft in das krokonsaure Kali von L. Gmelin, und in eine rothe nicht näher untersuchte Substanz; sie enthält ferner noch kohlensaures Kali und metallisches Kalium.

Der Apparat zu dieser Operation ist Fig. 10. abgebildet.

Eigenschaften. — Das Kalium ist ein silberweifses, stark glänzendes Metall von Wachskonsistenz, so dafs es sich zwischen den Fingern knetten läfst. Es hat keinen Geruch und einen sehr scharfen ätzenden Geschmak, welcher daher rührt, dafs es sich auf der Zunge durch Wasserzersetzung in Aetzkali verwandelt. Sein spez. Gew. beträgt nur 0,865. — Bei 0° wird es hart und brüchig, bei 58° schmilzt es, und nahe der Rothglühhitze verflüchtigt es sich in grünen Dämpfen. Das Kalium ist ein guter Leiter der Electricität und der Wärme. An der Luft oxydirt es sich schon in der Kälte, verliert schnell seinen Metallglanz und wird zu Kaliumoxyd. Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Oxydation unter Verbrennung. — Auf Wasser geworfen zersetzt es dasselbe sogleich, nimmt den Sauerstoff auf, entwikelt Wasserstoffgas und schwimmt auf der Flüssigkeit herum, während es mit röthlicht violetter Flamme verbrennt.

Sein Misch. Gew. ist = 48,9916.

Das Kalium hat im reinen metallischen Zustande keine medizinische oder pharmaceutische Anwendung. Es ist aber demungeachtet auch für medizinische Chemie interessant als das Radikal aller seiner offizinellen Verbindungen.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Es bildet damit das Kaliumoxyd aus 1 Misch. Gew. Kalium und 1 Misch. Gew. Sauerstoff bestehend, und das Kalium-Hyperoxyd, welches 1 Misch. Gew. Kalium und 3 Misch. Gew. Sauerstoff enthält. Nur die erste Verbindung ist offizinell.

Kalium-Oxyd.

Kali. Pflanzen-Alkali. — *Kalium oxydatum. Kali. Alkali vegetabile.*

Natürliches Vorkommen. — Dieses Oxyd, welches Davy zuerst im reinen Zustande kennen lehrte, findet sich nie isolirt in der Natur, sondern immer in Verbindung mit Säuren, in den Kalisalzen. Die häufigsten derselben sind: das salpetersaure, schwefelsaure und phosphorsaure Kali, worüber das Nähere später angegeben werden wird; dann die Kalisalze mit organischen Säuren im Pflanzenreich.

Bereitung. — Man bringt ein Misch. Gew. metallisches Kalium mit 1 Misch. Gew. Wasser in Berührung. Es erfolgt Zersetzung des Wassers, Ausscheidung des Wasserstoffs und Bildung von reinem, wasserfreiem Kaliumoxyd.

Eigenschaften. — Graue, spröde Masse, geruchlos, von ätzendem Geschmak und stark alkalisch reagirend. Das Kaliumoxyd schmilzt in heftiger Rothglühhitze und verdampft nur bei der stärksten Weifsglühhitze. An der Luft nimmt es begierig Wasser auf und verwandelt sich in Hydrat; dann zieht es Kohlensäure an und wird zu kohlensaurem Kali. Es ist unter allen Metalloxyden die stärkste Salzbasis. Seine übrigen Charactere sind die des Hydrates.

Bestandtheile. — 83,048 Kalium 16,952 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Kalium, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 58,9916.

Das Kaliumoxyd ist im reinen, wasserfreien Zustande nicht offizinell, wohl aber in seinem Hydrat.

Kali-Hydrat.

Aetzkali. Aetzstein. — *Kali causticum. Lapis causticus. Lapis causticus chirurgorum.*

Bereitung. — Zur Darstellung dieses schon Paul Aegineta und Geber bekannten Präparates wird unreines kohlensaures Kali (Potasche), oder wenn das Kali als Reagens gebraucht werden soll, reines kohlensaures Kali (Weinsteinsalz) mit ⅔ gebranntem Kalk, der zuvor mit Wasser abgelöscht wurde, und mit beiläufig 20 Theilen Wasser in eisernen oder silbernen Gefässen gekocht. Das Erhitzen mufs unter Nachgiessen des verdampften Wassers und unter Umrühren mit einem eisernen oder silbernen Spatel so lange fortgesetzt werden, bis eine filtrirte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust, keine Kohlensäure mehr entwikelt. Ist diefs der Fall, so filtrirt man durch Leinwand und dampft die Flüssigkeit rasch bis zum spez. Gew. von 1,33 — 1,34 ein. In diesem Zustande ist sie die Aetzlauge, *Liquor Kali caustici*, *Lixivium causticum*, der Offizinen. Diese Lösung mufs in sehr gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, weil sie äufserst begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. — Um das Aetzkali fest zu erhalten wird ein anderer Theil der Lösung bei starker Siedhitze, wieder in eisernen oder silbernen Gefässen, so lange eingedampft, bis ein Tropfen auf einem kalten Körper sogleich fest wird. Die auf eine Steinplatte ausgegossene Flüssigkeit liefert das *Kali causticum siccum* der Apotheken. Das Einkochen mufs möglichst schnell geschehen um die Anziehung von Kohlensäure aus der Luft zu hindern. Gewöhnlich schmilzt man hierauf die trokne Masse in einem eisernen Tiegel und giefst sie dann, zum bequemern Gebrauch als Aetzmittel, in Form von Stängelchen aus. (*Lapis causticus.*)

Die Theorie dieser Operation ist so einfach, dafs sie fast übergangen werden dürfte. Der Kalk zieht die Kohlensäure des kohlensauren Kalis an, bildet kohlensauren Kalk, welcher sich zu Boden setzt, und macht das Kali frei, das in

der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Bereitung des Aetzkalis kann nicht in irdenen Gefässen vorgenommen werden, weil das Präparat dadurch mit Kieselerde und Thonerde verunreinigt würde.

Eigenschaften. — Das Kali-Hydrat bildet eine weifse, feste Masse, von spez. Gew. 2,1 nach Dalton, troken geruchlos, im feuchten Zustande aber von laugenartigem Geruch. Sein Geschmak ist äufserst scharf und ätzend und es gehört zu den heftigsten ätzenden Giften des Mineralreichs. In den Offizinen kömmt das Aetzkali meistens in Form von Stängelchen vor, die eine schmutzigweifse, selbst röthliche Farbe besitzen, welche von den unten anzuführenden Verunreinigungen herrührt. Das Aetzkali reagirt sehr stark alkalisch. Es schmilzt unter der Glühhitze und verflüchtigt sich beim Rothglühen, ohne dafs es hiebei sein Hydratwasser abgiebt. Dieses Wasser wird aber beim Glühen mit Kieselerde oder Borsäure ausgeschieden. — An der Luft nimmt es begierig Wasser auf und zerfliefst; ebenso leicht zieht es Kohlensäure an. Man mufs daher dieses Präparat in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahren. Das Aetzkali löst sich in ½ Theil kaltem Wasser auf. Die konzentrirteste Lösung hat ein spez. Gew. von 1,6 und setzt nach Lowitz und Proust Krystalle ab, welche ein zweites Hydrat des Kalis mit einer gröfsern Menge von Wasser sind. — Das Aetzkali löst sich ferner leicht in Alkohol auf. Die Lösung hat eine dunkel gelbrothe Farbe, welche ohne Zweifel dadurch entsteht, dafs das Kali zersetzend auf den Weingeist wirkt und einen neuen Farbstoff erzeugt. Die *Tinctura kalina* der preufs. Pharm. ist eine solche Lösung von 4 Unzen troknem Aetzkali in 1 Pfunde Alkohol von 0,81 — 0,82 spez. Gew.

Die Gegenwart des Kalis läfst sich, aufser an den angeführten Eigenschaften, durch folgende Reactionen erkennen. Setzt man zu einer gehörig konzentrirten Lösung von Aetzkali in Wasser, eine Lösung von Weinsteinsäure im Ueberschufs, so bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali (Weinstein). Die Kry-

stalle scheiden sich schnell ab, wenn beide Lösungen konzentrirt waren; bei Verdünnung derselben aber mehr oder weniger langsam. — Wird zu Aetzkali-Lösung eine Auflösung von Chlorplatin gemischt, so entsteht ein dunkelcitronengelber Niederschlag, Chlorplatin - Chlorkalium.

B e s t a n d t h e i l e. — Das Kali-Hydrat enthält nach Davy: 83 Kali und 17 Wasser; oder: 1 Misch. Gew. Kali, 1 Misch. Gew. Wasser.

A n w e n d u n g. — Das Aetzkali findet medizinische Anwendung zum Wegätzen kleiner Auswüchse, zur Oeffnung von Abscessen u. s. w. In Lösung gebraucht man es äusserlich zu den sogenannten Laugenbädern, zu Waschungen und Umschlägen, und innerlich in sehr verdünntem Zustande als Reizmittel des Verdauungskanals. — Auch pharmaceutisch wird das Aetzkali zur Darstellung einiger Präparate und als Reagens auf Metalloxyde benützt.

V e r u n r e i n i g u n g e n. — Man findet nie ein chemisch-reines Aetzkali in den Offizinen. Alle seine Verunreinigungen sind aber in medizinischer Hinsicht ziemlich gleichgültig, wenn sie nicht in zu grofser Menge zugegen sind. Die fremden Stoffe des Aetzkalis der Apotheken sind folgende: Kohlensaures Kali, durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft. Nur wenn das Aufbrausen mit Salzsäure einen sehr beträchtlichen Gehalt an kohlensaurem Kali anzeigt, wäre das Präparat zu verwerfen. — Eisenoxyd, von der Bereitung in eisernen Gefässen, welche während der Operation rosten. Die röthliche Farbe des Aetzkalis giebt schon diese Beimischung zn erkennen; beim Auflösen in Wasser bleibt das Eisenoxyd zurük. — Kieselerde, wenn das Präparat in irdenen Gefässen bereitet wurde, oder auch aus dem unreinen kohlensauren Kali (der Potasche). Salzsäure fällt die Kieselerde in weifsen Floken, oder trübt wenigstens bei geringerm Gehalt derselben die Flüssigkeit. — Thonerde, ebenfalls aus irdenen Gefässen; man übersättigt das Kali mit Salzsäure, filtrirt und mischt Aetzammoniak in geringem Ueberschufs bei. Es bildet sich ein weifser Niederschlag

löslich in Aetzkali. — Chlor-Kalium, schwefelsaures und phosphorsaures Kali aus der Potasche. Das Aetzkali wird mit Essigsäure oder reiner Salpetersäure neutralisirt, und hierauf die Gegenwart jener Stoffe durch die bekannten Reagentien auf Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure ausgemittelt.

Die Verbindungen des Kaliums mit dem Wasserstoff, dann mit dem Stikstoff und Wasserstoff (die olivenfarbige Substanz des Kaliums) sind nicht offizinell.

Das Chlor-Kalium (salzsaures Kali), welches ehemals unter dem Namen Digestivsalz, *Sal digestivum Sylvii* medizinisch angewendet wurde, darf jetzt als obsolet übergangen werden.

Jod-Kalium.

Hydriodsaures Kali. — *Kalium jodatum. Kali hydriodicum.*

Bereitung. — Zur Gewinnung dieses Präparates, von dessen natürlichem Vorkommen schon beim Jod gesprochen wurde, sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden. Ich beschränke mich darauf nur zwei, welche mir die zwekmäfsigsten scheinen näher zu beschreiben.

1) Darstellung aus dem Jodeisen nach Baup und Caillot. 2 Theile Jod werden mit einem Theil reiner, rostfreier, Eisenfeile gemengt und mit ungefähr 10 Theilen destillirtem Wasser übergossen. Das Gemisch färbt sich dunkelbraun, durch Lösung von Jod, und erhitzt sich ziemlich stark. Man rüttelt und rührt die Masse um bis sie entfärbt ist, was durch Erwärmen beschleunigt wird. In diesem Zustande enthält die Flüssigkeit Jodeisen gelöst, welches sich also direct gebildet hat. Man filtrirt und versetzt die Lösung so lange mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali als noch ein schmutzig grüner Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul entsteht. In der Flüssigkeit findet sich das Jodkalium. — Bei Zusatz von kohlensaurem Kali hat also das Jod des Jodeisens sich mit dem Kalium des Kaliumoxyds vereinigt und den Sauerstoff desselben ausgetrieben. Dieser verband sich dann mit dem Eisen zu Eisen-

oxydul, welches endlich mit der Kohlensäure des kohlensauren Kalis kohlensaures Eisenoxydul erzeugte. — Die Auflösung des Jodkaliums wird abfiltrirt, und das kohlensaure Eisenoxydul auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen. Es verwandelt sich schnell an der Luft unter Entwiklung von Kohlensäure in Eisenoxyd-Hydrat und färbt sich daher braun. Dieses Hydrat kann zu weitern Zweken benützt werden. — Das Jodkalium reagirt gewöhnlich alkalisch von einem geringen Ueberschufs an kohlensaurem Kali. Man entfernt dieses durch Zusatz von freier Hydriodsäure. Die neutrale Lösung wird entweder bis fast zur Syrupsdike konzentrirt und dann zum Krystallisiren hingestellt, oder aber zur Trokne abgedampft.

2) Bereitung aus Jod und Aetzkali. — Eine frisch bereitete, vollkommen Kohlensäure freie, verdünnte Lösung von Aetzkali wird so lange mit zerriebenem Jod versetzt und gerüttelt, als dieses sich noch entfärbt, und bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. In diesem Zustande enthält sie Jodkalium, jodsaures Kali und etwas freies Jod, welches ihr eine braungelbe Farbe ertheilt. Die Theorie dieser Operation ist folgende: Ein Antheil Jod wirkt zersetzend auf einen Antheil Kali, bildet Jodkalium und macht Sauerstoff frei. Dieser vereinigt sich mit dem zweiten Antheil Jod zu Jodsäure, welche dann mit unzerlegt gebliebenem Kali jodsaures Kali bildet. — Die Flüssigkeit wird zur Trokne eingedampft und der Rükstand eine Viertelstunde lang gelinde geglüht. Man mufs nur eine ganz schwache Glühhitze anwenden, weil bei höherer Temperatur sich Jodkalium verflüchtigen würde. Bei dieser Erhitzung zersetzt sich das jodsaure Kali; sowohl die Jodsäure als das Kali geben ihren Sauerstoff ab und verwandeln sich in Jodkalium. Man erkennt, dafs diese Zerlegung vollständig geschehen sei, daran, dafs wäfsrige schweflige Säure eine in Wasser gelöste Probe der Masse nicht mehr braun färbt durch Abscheidung von Jod. (Dieses würde dadurch frei werden, dafs die schweflige Säure aus der Jodsäure Sauerstoff an-

zieht und zu Schwefelsäure wird.) — Der Rükstand der Glühung wird in destillirtem Wasser gelöst und krystallisirt. Wenn das Aetzkali kohlensaures Kali enthielt, reagirt das Jodkalium alkalisch. In diesem Falle mufs es mit Hydriodsäure neutralisirt werden. — Dieses Verfahren ist in die neue preufsische Pharmacopoe aufgenommen worden.

Eigenschaften. — Das Jodkalium bildet eine feste weifse Masse oder vierseitige Säulen. Im vollkommen reinen Zustande ist es geruchlos, nicht selten aber besitzt es einen besondern widrigen Geruch von fremden Beimengungen. Sein Geschmak ist scharf und stechend. Es schmilzt unter der Rothglühhitze und bei etwas höherer Temperatur verflüchtigt es sich. Der Luft ausgesetzt wird auch das reine, krystallirte Jodkalium feucht, ohne jedoch zu zerfliefsen. Es löst sich schon in $^2/_3$ kaltem Wasser auf, und ist auch löslich in Weingeist. Die Lösung in Wasser kann noch eine ziemlich beträchtliche Menge Jod aufnehmen, wodurch sie röthlich braun gefärbt wird. Beim Kochen oder Aussetzen an die Luft verflüchtigt sich dieses wieder. Die übrigen Charactere des Jodkaliums sind die der Jodmetalle, welche schon oben S. 182 angegeben wurden.

Bestandtheile. — 23,8 Kalium, 76,2 Jod, nach Gay-Lussac. — Oder: 1 Misch. Gew. Kalium, 2 Misch. Gew. Jod.

(Die Jodmetalle, welche den Oxyden mit einem Misch. Gew. Sauerstoff entsprechen, enthalten immer zwei Misch. Gew. Jod. Diefs ergiebt sich schon daraus, dafs sie aus einem Oxyd und Hydriodsäure gebildet werden können. Die Hydriodsäure enthält nur 1 Misch. Gew. Wasserstoff; soll daher 1 Misch. Gew. Sauerstoff mit ihrem Wasserstoff Wasser bilden, so müssen 2 Misch. Gew. Hydriodsäure zersetzt, und folglich auch 2 Misch. Gew. Jod frei werden. Diese vereinigen sich dann mit dem einen Misch. Gew. Metall, welches im Oxyde mit 1 Misch. Gew. Sauerstoff verbunden war. Das bestimmte Beispiel des Jodkaliums wird diefs noch deutlicher machen. Man kann auch Jodkalium bereiten, indem man Kali mit Hydriodsäure in Berührung bringt. Das

Kali besteht aus 1 Misch. Gew. Kalium und aus 1 Misch. Gew. Sauerstoff; die Hydriodsäure aus 1 Misch. Gew. Jod und 1 Misch. Gew. Wasserstoff. Die Produkte der Wirkung dieser Stoffe aufeinander sind nun Jodkalium und Wasser. 1 Misch. Gew. Sauerstoff fordert aber um Wasser zu bilden, 2 Misch. Gew. Wasserstoff; folglich werden von 1 Misch. Gew. Kaliumoxyd 2 Misch. Gew. Hydriodsäure zerlegt, und somit 2 Misch. Gew. Jod abgeschieden. Diese finden aber nur 1 Misch. Gew. Kalium, folglich erzeugt sich doppelt Jodkalium. — Das Verhalten des jodsauren Kalis in der Wärme macht ebenfalls diese Zusammensetzung des Jodkaliums sehr deutlich. Die Jodsäure enthält 2 Misch. Gew. Jod und 5 Sauerstoff, das Kali 1 Misch. Gew. Kalium und 1 Misch. Sauerstoff. Wenn nun beim gelinden Glühen dieses Salzes Sauerstoff frei wird und Jodkalium entsteht, so müssen sich 2 Misch. Gew. Jod mit 1 Misch. Gew. Kalium vereinigen. — Diese Betrachtungen gelten auch mit blofser Namensänderung für die Zusammensetzung der Chlor, Brom und Fluormetalle.)

Anwendung. — Das Jodkalium findet eine wichtige und ausgedehnte medizinische Anwendung äufserlich in Salbenform gegen den Kropf (*Struma*) und verschiedene Krankkeiten des Lymphsystems.

Verunreinigungen und Verfälschung. — Das Jodkalium der Offizinen reagirt nicht selten alkalisch von Gehalt an freiem kohlensaurem Kali. Ist die Reaction nicht zu stark, so hat diese Beimengung wenig zu bedeuten, weil das kohlensaure Kali die Wirkung des Jodkaliums nicht hindert. Indessen soll doch auf die neutrale Beschaffenheit des Präparates gesehen werden. (Verschiedene Verunreinigungen des Jodkaliums, wenn es aus Jod und Schwefelkalium bereitet wurde, mit Jodschwefel, schwefelsaurem Kali, u. s. w.) Man hat auch das Jodkalium mit Chlor-Natrium (Kochsalz) verfälscht gefunden. Diese Beimischung erkennt man am leichtesten durch Behandlung des verdächtigen Präparates mit absolutem, oder wenigstens 40 gradigem, Alkohol. Das Jod-

Kalium löst sich, das Kochsalz bleibt ungelöst zurük. — Auf dieselbe Weise würde eine Verfälschung mit Chlorkalium (Digestivsalz) zu untersuchen sein. Ob der in Alkohol unlösliche Rükstand Chlornatrium oder Chlorkalium sei, zeigen dann die Reagentien auf Natron und Kali.

Brom, Fluor und Phosphorkalium sind nicht offizinell.

Mit dem Schwefel vereinigt sich das Kalium wie es scheint in fünf Verhältnissen, bildet einfach bis fünffach Schwefelkalium. Wir können hier nur die offizinelle Verbindung betrachten.

Schwefel-Kalium.

Schwefelkali. Schwefel-Leber. — *Kalium sulphuratum. Kali sulphuratum. Hepar sulphuris.*

Geschichte. — Das Schwefelkalium war schon dem Araber Dschaffar oder Geber im 8ten Jahrhundert bekannt. Später untersuchten es besonders Albert von Bollstaedt im 13ten und Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert. Macquer zeigte 1751, dafs sich dieses Präparat beim Glühen des schwefelsauren Kalis mit Kohle bilde. Endlich bewiesen in den neuesten Zeiten Vauquelin, Gay-Lussac und besonders Berzelius die wahre Zusammensetzung dieser Verbindung. — Das Schwefelkalium findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufsischen Pharmacopoe wird 1 Theil gestofsener Schwefel mit 2 Theilen kohlensaurem Kali (reinem oder Potasche) in einem bedekten Tiegel so lange bei gelinder Wärme geschmolzen, bis die Masse nicht mehr schäumt (sich keine Kohlensäure mehr entwikelt), und eine Probe sich mit schwacher Trübung in Wasser auflöst. — Bei dieser Operation wird die Kohlensäure durch die Wirkung des Schwefels ausgetrieben und es bildet sich nach der S. 276. angegebenen Theorie ein Gemeng von Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali.

Eigenschaften. — Dunkel braunrothe Masse, ohne Geruch und von scharfem, ekelhaft bitterm Geschmak. An der Luft zieht das Schwefelkalium schnell Feuchtigkeit an, erhält eine hellere Farbe und einen schwachen Geruch nach Hydrothionsäure. Es erfolgt nemlich durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft Zersetzung des Wassers. Durch längeres Aussetzen an die atmosphärische Luft nimmt sowohl der Schwefel als das Kalium Sauerstoff auf; es bildet sich dadurch unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Kali, dann schwefligsaures und endlich schwefelsaures Kali. Durch diese Zersetzung erhält die Schwefelleber zuerst eine grünliche, dann nach und nach eine schmutzig weifse Farbe. Man mufs daher dieses Präparat in sehr gut verschlossenen Gefäfsen bewahren und nicht zu grofse Quantitäten auf einmal bereiten. — Das Schwefelkalium der Offizinen löst sich sehr leicht in kaltem Wasser auf. Auch in Weingeist ist es löslich. Die Lösung wird von Sauerstoffsäuren unter Wasser-Zerlegung zersetzt. Es bildet sich ein Kalisalz, es entwikelt sich hydrothionsaures Gas, und der überschüssige Schwefel wird als weifses Pulver (Schwefelmilch) niedergeschlagen. Salzsäure bewirkt dieselben Erscheinungen aber unter Bildung von Chlorkalium und indem sie ihren Wasserstoff an einen Theil Schwefel abgiebt. Mit Hydrothionsäure verbindet sich die Lösung des Schwefelkaliums zu hydrothionsaurem Schwefelkalium, einem Schwefelsalz. Die offizinelle Schwefelleber bringt in den Lösungen der Metallsalze heller gefärbte Niederschläge hervor, als die Hydrothionsäure, indem sich, wie bei dem hydrothionigsauren Ammoniak, Schwefelmetalle mit mehreren Misch. Gew. Schwefel erzeugen.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Berzelius bildet sich bei der Anwendung der oben angegebenen Quantitäten von kohlensaurem Kali und Schwefel dreifach Schwefelkalium. Dieses ist aber, wie die früher angeführte Theorie zeigt, immer mit schwefelsaurem Kali gemengt, so zwar dafs das Präparat 3 Misch. Gew. dreifach Schwefelkalium auf 1 Misch. Gew. schwefelsaures Kali enthält. Aufser

diesen wesentlichen Bestandtheilen findet sich in dem offizinellen Präparate noch etwas unzersetztes kohlensaures Kali und Kieselerde aus den irdenen Schmelztiegeln.

Anwendung. — Man wendet das Schwefelkalium in denselben Fällen an, wo der Schwefel überhaupt indizirt ist. Aus seinen Eigenschaften geht hervor, dafs es nicht zugleich mit Säuren und Metallpräparaten verordnet werden dürfe. — Das Schwefelkalium wird auch insbesondere zur Darstellung künstlicher Schwefelbäder gebraucht. Man versetzt zu diesem Zweke das Wasser der Badwanne mit etwas freier Säure und mischt dann ein Gemeng von Schwefelkalium und gestofsener Kreide zu, wodurch sich Hydrothionsäure und Kohlensäure entwikeln, welche gewöhnlich neben einander in den natürlichen Schwefelquellen vorkommen. — Pharmaceutisch benützt man das Schwefelkalium zur Darstellung des gefällten Schwefels. Das Präparat ist keinen weitern Verunreinigungen unterworfen, als jener, welche nothwendige Folge der Bereitung sind, dann allenfalls noch mit den Produkten seiner Zersetzung an der Luft.

Das Selenkalium ist nicht offizinell. Ob sich das Kalium mit dem Kohlenstoff verbinde, ist noch zweifelhaft. Mit dem Bor vereinigt es nicht.

Schwefelcyan-Kalium.

Schwefelblausaures Kali.

Bereitung. — 2 Theile Cyaneisenkalium (blausaures Eisenoxydulkali) werden mit einem Theil Schwefel gemengt und im Tiegel so lange gelinde, nicht bis zum Glühen, erhitzt, bis eine Probe in Wasser gelöst das dreifach Chloreisen (salzsaures Eisenoxyd) nicht mehr blau, sondern roth färbt. Das Produkt der Erhitzung wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Weingeist ausgezogen, damit das allenfalls unzersetzt gebliebene Cyaneisenkalium nicht aufgelöst werde. Die Flüssigkeit enthält neben dem Schwefelcyan-

Kalium noch Schwefelcyaneisen. Man erwärmt sie, und setzt ihr, um das Eisen abzuscheiden, vorsichtig eine ebenfalls heifse Lösung von kohlensaurem Kali zu, filtrirt und dampft die Flüssigkeit zur Trokne ein.

Eigenschaften. — Feste weifse Masse oder vierseitige Säulen, ohne Geruch und von beifsendem, kühlendem Geschmak. Das Schwefelcyankalium zerfliefst an der Luft und ist somit sehr leicht in Wasser löslich. Dafs es sich auch in Weingeist auflöst zeigt schon die Bereitung. Die Lösung bringt in den Eisenoxydsalzen, oder dem dreifach Chloreisen eine dunkel bluthrothe Färbung hervor, dreifach Schwefelcyaneisen (schwefelblausaures Eisenoxyd). Auch bei sehr grofser Verdünnung zeigt sich noch eine hellrothe Färbung. — Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus dem Schwefelcyankalium unter Wasserzersetzung Schwefel-Blausäure ab.

Bestandtheile. — 40,33 Kalium 59,67 Schwefelcyan nach Berzelius. — Oder: 1 Misch. Gew. Kalium, 2 Misch. Gew. Schwefelcyan.

Anwendung. — Man gebraucht diese Verbindung als Reagens auf Eisenoxyd-Salze. Die Eisenoxydul-Salze verändert sie nicht.

Legirungen.

Mit Natrium, Arsenik, Antimon, Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Tellur, Wismuth, Blei, Queksilber *) und Platin.

Kali-Salze.

Nachdem wir die offizinellen binären Verbindungen des Kaliums kennen gelernt haben, wollen wir auch seine mehr-

*) Die Amalgame werde ich immer gleich bei den Legirungen anführen, um nicht unnöthige Abtheilungen zu machen.

fachen Verbindungen betrachten. Bei allen Metallen wird es nur nöthig seyn, die Salze ihrer Oxyde unter eigene Abtheilungen zu bringen. Die übrigen Salze sind gewöhnlich nicht offizinell. Tritt der seltene Fall ein, dafs ein anderes als ein Sauerstoffsalz erwähnt werden mufs, so kann diefs füglich bei der entsprechenden binären Verbindung geschehen.

Die offizinellen Kalisalze zeichnen sich im Allgemeinen durch folgende Charactere aus: Sie sind sämtlich löslich in Wasser, mit Ausnahme des fast obsoleten sauren antimonsauren Kalis (*Antimonium diaphoreticum*). Ihre Lösungen werden nicht gefällt von Hydrothionsäure, Schwefelnatrium, Cyaneisenkalium und Aetzkali. Gegen freie Weinsteinsäure und Chlorplatin zeigen sie dieselben Reactionen, wie das Kali. (S. 315 und 16.)

Salpetersaures Kali.

Salpeter. — *Kali nitricum. Nitrum. Nitrum depuratum.*

Geschichte. — Dieses Salz scheint schon den alten Völkern bekannt gewesen zu seyn; gewifs ist, dafs es Dschaffar oder Geber im 8ten Jahrhundert kannte. Die Zusammensetzung desselben bewiefs zuerst Lemery 1717. Die neuern Chemiker, welchen wir die wichtigsten Untersuchungen über das salpetersaure Kali verdanken, sind besonders: Longchamp, Gay-Lussac und Wollaston.

Natürliches Vorkommen. — Der Salpeter findet sich in der Natur vorzüglich an Orten, wo stikstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Kalisalzen an der Luft in Fäulnifs übergehen; daher besonders in Kloaken und unter dem Boden der Viehställe. An einigen Orten wittert er auch im Freien aus der Erde aus, z. B. in Ostindien, Ungarn, Spanien, auf der Insel Ceylon u. s. w. — Selten kömmt der Salpeter in Mineralwassern gelöst vor; endlich trifft man ihn noch in den Säften einiger Pflanzen.

Bereitung. — Das salpetersaure Kali findet eine so ausgedehnte technische Anwendung, dafs seine Darstellung

immer im Grofsen vorgenommen wird. Die Gewinnung geschieht entweder künstlich in den sogenannten Salpeter-Plantagen, oder durch Reinigung des Salpeters aus Viehställen u. s. w.

Darstellung in den Salpeter-Plantagen. — Stikstoffhaltige organische Substanzen, thierische Abfälle, Schlamm, halbverfaulte Pflanzen, Dammerde u. dgl. werden mit kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali, z. B. Asche, ausgelaugter Seifensiederasche, Bauschutt u. s. w., gemengt und in Haufen oder schmale Wände aufgeschichtet, welche durch ein Dach vor Sonne und Regen geschützt, übrigens auf den Seiten offen sind. Man besprengt das Gemeng von Zeit zu Zeit mit Mistjauche oder Urin, und um die Quantität des Kalis zu vermehren, wohl auch mit schon gebrauchter Bleicherlauge. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis sich eine 2 bis 3 Zoll tiefe Schichte von unreinem Salpeter angelegt hat, welche man dann abkratzt. Hierauf erzeugt man auf dieselbe Weise neue Quantitäten von Salpeter, bis endlich die Haufen so klein sind, dafs eine ganz neue Aufschichtung derselben vorgenommen werden mufs. — In diesem Zustande ist das salpetersaure Kali noch sehr unrein. Seine Beimengungen sind vorzüglich: salpetersaurer Kalk, der die Hauptmasse des Produktes bildet, salpetersaure Bittererde, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, und organische Stoffe, welche die braune Färbung des Gemenges bewirken. — Bevor wir weiter gehen, will ich die Theorie der Bildung des Salpeters angeben. Die Erzeugung dieses Salzes beruht auf den Gesetzen der prädisponirenden Verwandtschaft. Das Kali, der Kalk und die Bittererde des kohlensauren Kalis, Kalks und der kohlensauren Bittererde der Haufen bewirken wegen ihrer grofsen Affinität zur Salpetersäure, dafs sich der Stikstoff der organischen Theile mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt, wodurch diese Säure gebildet wird. Dafs der Stikstoff aus den organischen Substanzen und nicht aus der atmosphärischen Luft komme, zeigt schon der Umstand, dafs organische Stoffe zur Salpeter-

erzeugung nothwendig sind. Longchamp behauptete zwar vor einiger Zeit das Gegentheil, allein Gay-Lussac bewies die Richtigkeit der angeführten Theorie. — Der so erhaltene unreine Salpeter wird nun in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Kali (Potasche) zersetzt. Es bildet sich kohlensaurer Kalk und kohlensaure Bittererde, welche sich fällen und salpetersaures Kali, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Dadurch werden nicht nur jene Basen weggeschafft, sondern auch noch neue und beträchtliche Quantitäten von Salpeter erzeugt. Statt der Potasche bedient man sich auch des schwefelsauren Kalis, welches den Kalk als schwerlöslichen schwefelsauren Kalk (Gips) abscheidet. Die Lösung des salpetersauren Kalis wird abgegossen, durch Eindampfen konzentrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Der erhaltene Salpeter ist noch mit fremden Stoffen gemengt, und unter dem Namen roher Salpeter (*Nitrum crudum s. ostindicum*) im Handel bekannt. Die Reinigung (Läuterung) des Salpeters geschieht im Grofsen nach verschiedenen Methoden, wovon ich nur folgende erwähne: Man zieht den rohen Salpeter mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali aus. Diese löst das Chlorkalium und das Kochsalz, wirkt aber nur wenig auf den Salpeter. Das rükständige Salz wird nun in kochendem Wasser gelöst und während des Erkaltens der Flüssigkeit beständig umgerührt, damit sich der Salpeter nicht in gröfsern Krystallen, sondern blofs als krystallinisches Pulver abscheide. Dieses Pulver (Salpetermehl) behandelt man nun neuerdings mit einer gesättigten Salpeterlösung, um auch das Chlorkalium und Natrium auszuziehen, welches bei der ersten Reinigung zwischen die Krystall-Lamellen eingeschlossen zurükgeblieben war. Hierauf wird die pulvrige Masse abermals in kochendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. — In diesem Zustande ist der Salpeter hinreichend rein zu medizinischen und zu den meisten pharmaceutischen Zweken. Mufs man zu gewissen Operationen chemisch reinen Salpeter haben, so entfernt man die letzten Spuren von Chlorkalium und Natrium durch

Fällung mit salpetersaurem Silber und wiederholte Krystallisation.

Der natürliche Salpeter und jener aus den Ställen u. s. w. wird auf die nemliche Weise gereinigt, wie der Plantagen-Salpeter.

Eigenschaften. — Das salpetersaure Kali bildet gewöhnlich farblose, sechsseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft. Es hat keinen Geruch, und einen stechenden, kühlenden Geschmak. An der Luft verändert es sich im reinen Zustande nicht. Es schmilzt unter der Rothglühhitze und erhärtet beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse, welche von den alten Chemikern, je nach der verschiedenen Form, die man ihr gab: *Nitrum tabulatum*, *Lapis prunellae*, *Crystallus mineralis* genannt wurde. Bei stärkerer Erhitzung bis zum Glühen zersetzt sich das salpetersaure Kali vollständig. Zuerst giebt es Sauerstoff aus und verwandelt sich in untersalpetrigsaures Kali; dann wird auch dieses zerlegt in Sauerstoff, Stikstoff und zurükbleibendes Kali. Wegen dieser Eigenschaft in der Hitze leicht Sauerstoff abzutreten bringt der Salpeter mit vielen brennbaren Körpern sehr lebhafte Verbrennung hervor. Diese zeigt sich z. B. wenn man gepulverten Salpeter auf glühende Kohlen wirft; wenn man in das in einem Schmelztiegel glühende Salz, Kohlenpulver, Schwefel oder Phosphor einträgt. Bei allen solchen Verbrennungen vereinigt sich der Sauerstoff der zersetzten Salpetersäure mit dem brennbaren Körper. — Nach den Versuchen von Gay-Lussac lösen 100 Theile Wasser bei 18° C. 29 Theile salpetersaures Kali auf, und bei 97° 236 Theile. In absolutem Alkohol ist es unlöslich und auch in etwas verdünntem löst es sich nur sehr wenig. — In den übrigen Characteren kömmt der Salpeter mit den salpetersauren und mit den Kalisalzen überein.

Bestandtheile. — 46,668 Kali 53,332 Salpetersäure, nach Wollaston. — Oder: 1 Misch. Gew. Kali, 1 Misch Gew. Salpetersäure. — Der Salpeter ist also ein neutrales Salz, und enthält kein Krystallwasser.

Anwendung. — Das salpetersaure Kali findet eine sehr ausgedehnte medizinische Anwendung, als eines der wichtigsten entzündungswidrigen, antiphlogistischen, Mittel. Auch pharmaceutisch gebraucht man dieses Salz sehr häufig, besonders zur Bereitung der Salpetersäure und mehrerer Antimonpräparate.

Verunreinigungen. — Der Salpeter aus dem Handel ist immer mit etwas Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt. Ein geringer Gehalt dieser Chlormetalle ist für die medizinische Anwendung gleichgültig. Die Prüfung auf diese Stoffe mit salpetersaurem Silber ist bekannt. Seltener findet man das salpetersaure Kali mit schwefelsaurem Kali verunreinigt dessen Gegenwart die Reaction mit salpetersaurem Baryt anzeigt. Eine allenfalsige Verunreinigung mit organischen Substanzen, aus den Mutterlaugen, läfst schon die gelbliche Farbe des Salzes erkennen.

Schwefelsaures Kali.

Kali sulphuricum. Tartarus vitriolatus. Sal polychrestum Glaseri. Arcanum duplicatum. Sal de duobus. Panacea holsatica.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Salz wurde von Oswald Croll 1634 zuerst beschrieben, und in neueren Zeiten von mehreren Chemikern untersucht, von welchen ich Wenzel, Kirwan, Dalton und Bucholz nenne. — Es findet sich in der Natur sehr häufig in einer Menge von Pflanzen.

Bereitung. — Es ist nicht nöthig, das schwefelsaure Kali besonders darzustellen, da man es bei mehreren Operationen als Nebenprodukt gewinnt. So bleibt bei der Bereitung der Salpetersäure ein Rükstand von saurem schwefelsaurem Kali, der in heifsem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zum Krystallisiren hingestellt, das einfach schwefelsaure Kali liefert. Auf dieselbe Weise kann aus dem Rükstand der Essigsäure-Bereitung, aus essigsaurem Kali und Schwefelsäure, das schwefelsaure Kali erhalten

werden. Bei der Fällung der kohlensauren Bittererde aus einer Lösung von schwefelsaurer Bittererde durch kohlensaures Kali bleibt in der Flüssigkeit schwefelsaures Kali gelöst, welches man durch Krystallisation abscheidet. (Bei der Darstellung des kohlensauren Zinkoxyds wird ebenfalls als Nebenprodukt schwefelsaures Kali erhalten, welches indessen wegen einem möglichen Zinkgehalt nicht allgemein zur medizinischen Anwendung zu empfehlen ist.)

Eigenschaften. — Gerade, rhombische oder sechsseitige Säulen, mit 4 oder 6 seitigen Pyramiden zugespitzt, oder endlich doppelt 6 seitige Pyramiden, ohne Geruch und von bitterlich salzigem Geschmak; luftbeständig und feuerbeständig; löslich in 16 Theilen kaltem und in 5 Theilen kochendem Wasser, unlöslich in Weingeist.

Bestandtheile. — 54,75 Kali, 45,25 Schwefelsäure, nach Wenzel. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz in der Medizin als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Verdauungsorgane als sogenanntes auflösendes und Digestiv-Mittel.

Kohlensaures Kali.

Einfach kohlensaures Kali. Basisches kohlensaures Kali. Mildes Pflanzenkali. — *Kali carbonicum. Alkali vegetabile mite.*

Geschichte. — Dieses Salz war schon Dschaffar im 8ten Jahrhundert bekannt. Die genauesten Analysen desselben machten in neuern Zeiten: Vauquelin, Longchamp, Dalton und Ure. — Es findet sich nicht in der Natur.

Das kohlensaure Kali kömmt in zwei Zuständen in den Offizinen vor, als reines kohlensaures Kali, und als unreines, sogenannte Potasche.

1) Reines kohlensaures Kali. Weinsteinsalz. — *Kali carbonicum purum. Sal tartari.*

Bereitung. — Reines doppelt weinsteinsaures Kali (gereinigter Weinstein) wird gepulvert und in einer eisernen Pfanne so lange erhitzt, bis sich keine weifsen Dämpfe mehr bil-

den, die Masse nicht mehr mit Flamme brennt und ein kohliger Rükstand geblieben ist. — Die Weinsteinsäure, welche aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, zersetzt sich. Ein Theil ihres Kohlenstoffs verbindet sich mit einem Theil Sauerstoff zu Kohlensäure, welche dann mit dem Kali des zerlegten Weinsteins kohlensaures Kali bildet. Aufser diesem Hauptprodukt erzeugen sich noch die gewöhnlichen Produkte der troknen Destillation stikstofffreier organischer Substanzen, die wir später in der organischen Chemie werden kennen lernen. Ich führe von diesen nur an: ein brenzliges Oel, das den eigenthümlichen Geruch bei dieser Operation hervorbringt und Kohle, welche mit dem kohlensauren Kali gemengt zurükbleibt. Endlich bildet sich noch eine besondere Substanz die brenzlige Weinsteinsäure, die sich in weifsen Dämpfen verflüchtiget. — Die rükständige kohlige Masse (die Weinsteinkohle) laugt man mit warmem Wasser aus; das kohlensaure Kali löst sich, die Kohle bleibt ungelöst. Die filtrirte Lösung wird in silbernen oder eisernen Gefäfsen zur Trokne eingedampft. — Weniger rein erhält man das kohlensaure Kali durch Ausziehen des unreinen Salzes, der Potasche, mit $^3/_4$ kaltem Wasser, wobei das kohlensaure Kali sich vorzugsweise löst, das schwefelsaure und phosphorsaure Kali und das Chlorkalium der Potasche aber gröfstentheils zurükbleiben.

Eigenschaften. — Weifses Pulver oder feste Masse, ohne Geruch, von scharfem Geschmak und stark alkalisch reagirend. An der Luft zieht das kohlensaure Kali sehr begierig Feuchtigkeit und zugleich Kohlensäure an und zerfliefst zu einer diklichen ölartigen Masse, die von den ältern Chemikern *Oleum tartari per deliquium* genannt wurde. In der Glühhitze schmilzt es ohne zu verdampfen und sich zu zersetzen. Es entwikelt nur Kohlensäure, wenn es mit Wasser zugleich erhitzt wird. — Das kohlensaure Kali löst sich in ungefähr gleichen Gewichtstheilen kaltem Wasser auf. Die konzentrirte Lösung kann in Rhomben-Octaedern krystallisiren, welche kohlensaures Kali mit Kry-

stallwasser sind. Man hält in den Offizinen eine Lösung von einem Theil troknem kohlensauren Kali in zwei Theilen Wasser vorräthig, unter der Benennung *Liquor Kali carbonici.* In Alkohol löst sich dieses Salz nicht.

Bestandtheile. — 68,6 Kali, 31,4 Kohlensäure, nach Ure. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure. Das Salz ist also neutral, obwohl es sehr stark alkalisch reagirt.

Anwendung. — Das reine kohlensaure Kali findet Anwendung in der Medizin als kräftiges Reizmittel des Lymphsystems und der Verdauungsorgane. Es ist klar, dafs bei seiner Verordnung freie Säuren und Metallsalze, die es als kohlensaure Salze fällen würde, vermieden werden müssen. Darum kann es auch nicht in hartem Wasser gelöst werden. Pharmaceutisch gebraucht man dieses Präparat als Reagens und zur Darstellung einiger Arzneimittel.

Verunreinigungen. — Wenn das kohlensaure Kali aus rohem Weinstein bereitet wurde, hält es eine kleine Quantität Cyankalium, aus dem stikstoffhaltigen Farbstoff dieses Weinsteins gebildet. Man neutralisirt, um diese Beimischung zu finden, das kohlensaure Kali mit Essigsäure und reagirt dann auf Blausäure. Das aus Potasche bereitete Salz ist mit wenig schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali und Chlorkalium verunreinigt; die Anwendung der bekannten Reagentien nach vorhergegangener Neutralisirung mit reiner Salpetersäure oder Essigsäure, giebt die Gegenwart dieser für die medizinischen und pharmaceutischen Zweke gleichgültigen Beimischung zu erkennen.

2) Unreines kohlensaures Kali. Potasche. — *Potassa. Cineres clavellati.* — Die Asche der Pflanzen im Innern des Landes enthält eine beträchtliche Menge kohlensaures Kali. Dieses erzeugt sich, indem die Kalisalze mit vegetabilischen Säuren bei der Verbrennung sich zersetzen, und (analog dem Weinstein bei der vorigen Operation) kohlensaures Kali liefern. Dieses ist aber noch mit Chlorkalium, schwefelsaurem und öfters auch mit phosphorsaurem Kali gemengt, dann mit mehreren unlöslichen Verbindungen, die

ich der Kürze wegen übergehe. Aus dieser Asche wird nun die Potasche bereitet. Man laugt sie zu diesem Zweke mit kaltem Wasser aus, welches neben dem kohlensauren Kali die genannten löslichen Stoffe aufnimmt, filtrirt die Lösung oder giefst sie ab und dampft sie in eisernen Kesseln zur Trokne ein. Der Rükstand ist durch verkohlte organische Substanzen schwarz gefärbt, die rohe Potasche. Diese wird in den sogenannten Calciniröfen an der atmosphärischen Luft unter Umrühren mit eisernen Krüken geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, und die Masse eine weifsliche Farbe erhalten hat; dann unter dem Namen calcinirte Potasche in den Handel gebracht.

Die Potasche ist eine feste harte, schmutzig weifse, oder grünliche Masse, welche im Wesentlichen die Charactere des kohlensauren Kalis zeigt. Sie unterscheidet sich besonders davon, durch einen Gehalt an fremden Beimengungen, nemlich: schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

Man wendet die Potasche nur pharmaceutisch an zur Bereitung verschiedener Arzneimittel.

Doppelt kohlensaures Kali.

Saures oder neutrales kohlensaures Kali. — *Kali bicarbonicum. Kali carbonicum acidum, acidulum s. neutralisatum.*

Geschichte. — Dieses Salz scheint zuerst von Cartheuser 1757. dargestellt worden zu sein. Pelletier gab 1792. die Methode an, das doppelt kohlensaure Kali durch Einleiten von kohlensaurem Gas in eine Lösung von einfach kohlensaurem Kali zu bereiten. Die genaueste Analyse desselben lieferte Berard. — Man findet dieses Salz nicht in der Natur.

Bereitung. — Eine konzentrirte Auflösung von einfach kohlensaurem Kali in Wasser wird in zwei Woulfische Flaschen vertheilt, und in die Flüssigkeit so lange kohlensaures

Gas, welches man zuerst durch in Wasser umgerührte Kreide strömen liefs, geleitet, bis die Lösung Kurkumapapier nur noch schwach bräunt. Das Salz krystallisirt zum Theil schon in den Flaschen und das noch gelöste beim freiwilligen Verdunsten an der Luft. — Die preufsische Pharmacopoe giebt zur Bereitung des doppelt kohlensauren Kalis folgende Vorschrift: 1 Unze reines kohlensaures Kali aus Weinstein, wird in 1 ½ Unzen destillirtem Wasser gelöst. Die Lösung schüttet man in eine Flasche, welche 10 Pfunde Wasser fassen kann und die mit kohlensaurem Gas gefüllt ist. Man stellt das mit einem Stöpsel verschlossene Gefäfs einige Tage ruhig hin, und wascht die erhaltenen Krystalle mit wenig kaltem destillirtem Wasser ab.

Eigenschaften. — Wasserhelle rhombische Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, ohne Geruch und von salzigem, schwach alkalischem Geschmak. Das doppelt kohlensaure Kali bräunt schwach Kurkuma, und bläut die mit verdünnten Säuren geröthete Lakmustinktur. An der Luft verändert es sich nicht. Es löst sich in 4 Theilen kaltem Wasser; in kochendem Wasser kann es nicht gelöst werden, weil schon unter der Siedhitze ein Theil Kohlensäure aus dem Salze entweicht. — Mit Säuren bringt es ein viel stärkeres Aufbrausen hervor als das einfach kohlensaure Kali. Es fällt die Lösung der schwefelsauren Bittererde nicht.

Bestandtheile. — 48,92 Kali, 42,01 Kohlensäure, 9,07 Wasser, nach Berard. — 1 Misch. Gew. Base, 2 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das doppelt kohlensaure Kali findet medizinische Anwendung als sogenanntes Säure tilgendes Mittel; dann zur Entwiklung von kohlensaurem Gas im Magen, indem man gleich nachdem das Salz genommen ist verdünnten Essig oder Citronensaft giebt; endlich als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und des Verdauungskanals.

Es ist keiner erwähnenswerthen Verunreinigung unterworfen, aufser mit zu viel einfach kohlensaurem Kali. (Eine geringe Beimischung dieses Salzes schadet nichts.) Die starke

alkalische Reaction des Präparates giebt schon diese Verunreinigung zu erkennen.

Die übrigen Kalisalze sind nicht offizinell und müssen daher übergangen werden.

Metallisches Kalium: DAVY, H. Philosoph. Transact. 1808. GILB. Annal. XXXI. 113. und GEHL. n. Journ. VII. 595. Ferner: Philos. Transact. 1810. GILB. Annal. XXXVII. 35. — GAY-LUSSAC u. THENARD, Recherches physico-chimiques. I. 74. — BRUNNER, SCHWEIGG. Journ. XXXIX. 517. — WÖHLER, Poggend. Annal. IV. 23.

Kali: BERZELIUS, Annal. de Chim. LXXX. 245. — DOSSIE, das geöffnete Laboratorium, a. d. engl. übers. v. H. KÖNIGSHOFER, 1760; mit Zusätzen von WIEGLEB, 1783. — KLAPROTH, Beiträge, 1. Bnd. 1795. Vorbericht. X.

Jod-Kalium: GAY-LUSSAC, Ann. de Chim. XCI. — BAUP, Journ. de Pharm. IX. 37. — CAILLOT, Journ. de Pharm. VIII. 473.

Schwefel-Kalium: ALBERT v. BOLLSTÄDT, Opera omnia. XXI. 12. — MACQUER, Elemens de Chimie. Paris, 1751. — SPIELMANN, Institutiones chemiae. Edit. alt. Argent. 1766. — BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ., neue Reihe. IV. 1.

Salpetersaures Kali: LEMERY, CRELLS neues chem. Archiv. I. 159. — GAY-LUSSAC, Ann. de Chim. XI. 296. — LONGCHAMP, Ann. de Chim. V. u. IX. — JULIA FONTENELLE, Journ. de Pharm. X. 14.

Schwefelsaures Kali: OSWALD CROLL, Basilica chymica. Lips. 1634. — GAY-LUSSAC, Ann. de Chim. XI. — BRANDES und FIRNHABER, BRANDES Archiv, V. 91. — WENZEL, Verwandtschaft. S. 54.

Kohlensaures Kali; einfach: (Prüfung der Potasche) VAUQUELIN, Annal, de Chim. XL. 273. — DESCROIZILLES, TROMMSDORFFS Journ. XVI. 315. — HÄNLE, Magaz. f. Pharm. II. 155. Doppelt: CARTHEUSER, Acta Acad. El. Mogunt. 1757. I. 149. — BERGMANN, Opusc. I. 13. — BERTHOLLET, GEHL. n. Journ. III. 257. — BERARD, Annal. de Chim. LXXI. 69.

Natrium.

Natronium. Sodium. — *Natrium. Natronium. Sodium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Das metallische Natrium wurde von H. DAVY 1807. im so-

genannten Natron (Natriumoxyd) durch Zersetzung desselben vermittelst der galvanischen Säule entdekt. — Man trifft es äufserst häufig verbreitet in der Natur, aber nur in seinen chemischen Verbindungen, namentlich im Chlor-Natrium (Kochsalz) und in den Natronsalzen. Das Nähere über das Vorkommen dieser Körper werde ich später angeben.

Bereitung. — Die Darstellung des Natriums wird auf analoge Weise vorgenommen, wie jene des Kaliums, nemlich durch heftiges Glühen eines Gemengs von kohlensaurem Natron und Kohle nach der Methode von Brunner und Wöhler. Es ist überflüssig, diese Operation näher zu beschreiben. Alles, was früher über die Darstellung des Kaliums gesagt wurde, gilt auch von der Gewinnung des Natriums.

Eigenschaften. — Das Natrium ist zinnweifs, stark metallisch glänzend, von Wachsconsistenz, geruchlos und von scharfem ätzendem Geschmak, indem es auf der Zunge durch Wasserzersetzung zu Natriumoxyd wird. Sein spez. Gew. beträgt 0,972 nach Gay-Lussac und Thenard. Bei 50° wird es weich und bei 90° schmilzt es. In der Rothglühhitze verflüchtigt es sich. An der Luft oxydirt es sich leicht, doch weniger rasch als Kalium. Auf Wasser geworfen zersetzt es dasselbe schon in der Kälte, entwikelt Wasserstoffgas und bildet Natriumoxyd, entzündet sich aber hiebei nur selten.

Das Misch. Gew. des Natriums ist = 29,0897.

Es hat keine unmittelbare medizinische Anwendung.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff bildet das Natrium zwei Verbindungen: das Natriumoxyd, aus 1 Misch. Gew. Natrium und 1 Misch. Gew. Sauerstoff bestehend, und das Natrium-Hyperoxyd, welches 1 Misch. Gew. Metall und 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff enthält. Nur die erste Verbindung, das Oxyd, ist offizinell.

Natriumoxyd.

Natron. Mineralalkali. — *Natrum. Alkali minerale.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Bereitung und Eigenschaften des reinen wasserfreien Natrons beschrieb zuerst Davy. Die genaueste Analyse desselben lieferte Berzelius. — In der Natur kömmt dieses Oxyd sehr häufig vor, aber immer nur in seinen Salzen. Die häufigsten derselben sind: das schwefelsaure, phosphorsaure, kohlensaure, borsaure, und kieselsaure Natron. Wir werden das Nähere über das Vorkommen dieser Salze bei ihrer Spezialgeschichte kennen lernen.

Die Bereitung des wasserfreien Natriumoxydes geschieht auf ganz analoge Weise, wie jene des reinen Kalis, durch Befeuchtung von 1 Misch. Gew. Natrium mit 1 Misch. Gew. Wasser.

Eigenschaften. — Graue, harte Masse, ohne Geruch und von ätzendem Geschmak; erst in der Rothglühhitze schmelzbar und beim heftigsten Weifsglühen flüchtig. Das Natron reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, und verbindet sich sehr begierig mit Säuren. Es ist nach dem Kali die kräftigste Salzbasis.

Bestandtheile. — 74,338 Natrium, 25,662 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Natrium, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 39,0897.

Das reine Natron ist nur in seinem Hydrat und in den Natronsalzen offizinell.

Natron-Hydrat.

Aetznatron. — *Natrum causticum.*

Geschichte. — Das Aetznatron wurde sehr lange mit Aetzkali verwechselt. Hierne 1712, und besonders Duhamel 1736, und Markgraf 1758 bewiesen seine Eigenthümlichkeit. Davy zeigte dafs es aus Natriumoxyd und Wasser bestehe.

Bereitung. — Die Darstellung des Aetznatrons wird nach ganz analoger Methode vorgenommen, wie jene des Aetzkalis, nemlich durch Kochen von 1 Theil kohlensaurem Natron mit 2 Theilen Kalk und der nöthigen Menge Wasser. Ich darf mich daher auf das bei der Bereitung des Kali-Hydrats Angegebene beziehen.

Eigenschaften. — Weifse, feste, stark alkalisch reagirende Masse, ohne Geruch und von sehr scharfem ätzendem Geschmak. Spez. Gew. 2,0 nach Dalton. Etwas unter der Glühhitze schmilzt das Natron, und verflüchtigt sich zum Theil beim Rothglühen. An der Luft zerfliefst es und wird zugleich zu kohlensaurem Natron; in diesem Zustande ist es dann nicht mehr zerfliefslich. Das Aetznatron löst sich sehr leicht in Wasser, die konzentrirteste Auflösung hat nach Davy ein spez. Gew. von 1,5, und setzt in starker Kälte vierseitige Tafeln ab. Auch in Alkohol ist das Aetznatron löslich. — Gegen die Reagentien verhält sich dieses Hydrat auf folgende Weise: Es wird weder von überschüssiger Weinsteinsäure, noch von Chlor-Platin niedergeschlagen. (Unterschied von Kali). Mit Schwefelsäure neutralisirt liefert es bei gehöriger Konzentration und ruhigem Hinstellen Krystalle von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz), welche an ihren Eigenschaften leicht zu erkennen sind. Mit Salzsäure neutralisirt und zur Trokne eingedampft, hinterläfst es einen Rükstand von Chlornatrium (Kochsalz).

Bestandtheile. — 77,1 Natron, 22,9 Wasser, nach Davy. — 1 Misch. Gew. Natron, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das Aetznatron kann in allen Fällen medizinisch angewendet werden, wo das Kali indizirt ist. Pharmaceutisch gebraucht man es besonders zur Darstellung der medizinischen Seife.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich das Natrium nicht; auch mit dem Stikstoff geht es keine Verbindung ein. Mit dem Stikstoff und Wasserstoff zugleich bildet es aber die nicht offizinelle olivenfarbige Substanz des Natriums.

Chlor-Natrium.

Salzsaures Natron. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz. — *Natrium chloratum. Natrum muriaticum. Sal culinare, commune s. marinum. Sal Gemmae.*

Geschichte. — Dieser Körper war schon den ältesten Völkern bekannt. Duhamel zeigte zuerst 1736, dafs das Kochsalz, nach der damaligen Ansicht, aus Salzsäure und Natron bestehe. In neuern Zeiten wurde es besonders von Wiegleb, Berthollet, Ure, Longchamp und Berzelius untersucht.

Natürliches Vorkommen. — Man findet bekanntlich das Chlornatrium äufserst häufig in der Natur, und zwar in festem Zustande als Steinsalz, dann in Wasser gelöst in den Salzquellen oder sogenannten Salzsoolen, im Meerwasser und in kleiner Quantität in jedem Wasser.

Bereitung. — Obwohl die Darstellung des Kochsalzes immer im Grofsen, technisch, geschieht, so wollen wir doch diese Operation etwas näher betrachten, weil das Chlor-Natrium auch für Medizin und Pharmacie eine sehr wichtige Verbindung ist. Man gewinnt diesen Körper entweder aus dem Steinsalz, oder aus den Salzsoolen oder endlich aus dem Meerwasser.

1) Gewinnung aus dem Steinsalz. — Kömmt das Steinsalz in reinen Massen in den Salzflöfsen vor, so wird es geradezu bergmännisch zu Tage gefördert und in den Handel gebracht. Ist es aber mit der Gebirgsart gemengt, so gräbt man Kanäle, oder Gänge, in die Steinsalzmasse, leitet Wasser hinein und läfst dieses so lange mit dem Kochsalz in Berührung bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Diese Lösung wird nun in grofse Kessel geschafft und dort nach Art der Salzsoolen versotten.

2) Bereitung aus den Salzsoolen. — Die Behandlung der Soolen ist verschieden, je nach ihrem gröfsern oder geringern Kochsalzgehalt. Wenn die Soole wenigstens

14 bis 15 Prozente Kochsalz enthält, so wird sie direkt eingekocht, sie ist siedewürdig. Enthält sie aber eine geringere Menge Chlornatrium, so mufs sie einer vorbereitenden Operation unterworfen werden, welche man das Gradiren nennt. Wir wollen nun zuerst die Bereitung des Kochsalzes aus den siedewürdigen Salzwassern betrachten, und dann die Gradirungsmethode kennen lernen.

Wenn die Soole siedewürdig ist wird sie direkt in grossen flachen eisernen Pfannen so weit eingekocht, dafs das Kochsalz aus der heifsen Flüssigkeit krystallisirt. Wenn sich eine gehörige Quantität desselben abgesetzt hat, wird es mit hölzernen Schaufeln herausgenommen, in Körbe gebracht, und ruhig hingestellt, damit die Mutterlauge abtröpfle. Hierauf tröknet man es in geheizten Kammern. — Während des Eindampfens der Soole setzt sich eine weifse Kruste in den Pfannen fest, der sogenannte Pfannenstein. Dieser besteht gröfstentheils aus schwefelsaurem Kalk; ferner enthält er gewöhnlich noch schwefelsaures Natron, schwefelsaure Bittererde, Kochsalz, kohlensauren Kalk und nicht selten Bittererde durch Zersetzung des Chlor- und Brommagnesiums gebildet. — Aus der Mutterlauge kann man öfters schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Bittererde gewinnen, und wenn sie viel Chlor-Calcium oder Chlormagnesium enthält, kann sie auf salzsaures Ammoniak benützt werden, nach der bei diesem Salze angegebenen Methode. — Das so erhaltene Chlornatrium ist zwar nicht chemisch rein, aber vollkommen tauglich zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken.

Enthält die Salzsoole nur einige Prozente Kochsalz, ist sie nicht siedewürdig, so wäre es ökonomisch sehr unvortheilhaft, sie durch unmittelbares Einkochen zu konzentriren. Man würde nemlich ungleich mehr Brennmaterial nöthig haben, als zum Eindampfen einer gehörig konzentrirten Soole und daher mit dem gewöhnlichen Preise des Kochsalzes nicht konkurriren können. Eine nicht siedewürdige Soole wird darum zuerst gradirt. Man errichtet 20 bis

30 Fufs hohe und 4—7 Fufs dike Wände von Dornreisern, welche durch ein Dach vor Regen geschützt sind. Die Soole wird in einen über der Wand befindlichen Tropfkasten geleitet, aus welchem sie durch Hähne über die Dornreiser herabfliefst. Dadurch kömmt eine grofse Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung mit der atmosphärischen Luft und verdunstet so ziemlich rasch. Die konzentrirtere Lösung, welche sich in einem unten an der Wand befindlichen hölzernen Behälter (Soolenkasten) sammelt, läfst man neuerdings über eine Dornwand herabtröpfeln, bis sie endlich siedewürdig geworden ist; dann wird sie in den Salzpfannen eingekocht.

3) Darstellung aus dem Meerwasser. — Man leitet das Meerwasser in Gruben oder Kanäle, welche mit Thon ausgeschlagen sind, und läfst es dort allmählig an der Luft verdunsten. Wenn die gröfste Menge desselben verdampft ist, wird neues Wasser in die Gruben geleitet, dieses wieder verdunstet, u. s. w. bis endlich gehörig konzentrirte Salzlösungen gebildet sind. Sobald eine gewisse Menge Kochsalz krystallisirt hat, wird es herausgenommen und durch Abtröpfeln von der Mutterlauge befreit.

Eigenschaften. — Das Chlornatrium bildet farblose Würfel, Octaeder oder hohle vierseitige Pyramiden. An der Luft verändert es sich im reinen Zustande nicht. Das im Handel vorkommende wird an der Luft feucht von beigemengtem Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Bei erhöhter Temperatur verknistert das gewöhnliche, schnell krystallisirte Kochsalz, indem sein hygroscopisches Wasser verdampft. In der Rothglühhitze schmilzt es und in der Weifsglühhitze verflüchtigt es sich. — Nach den Versuchen von Fuchs löst sich das reine Chlornatrium eben so leicht in kaltem als in kochendem Wasser. 100 Theile Wasser lösen nemlich 37 Theile Kochsalz auf. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich, in verdünntem jedoch löst es sich.

Bestandtheile. — 39,7 Natrium, 60,3 Chlor. — 1 Misch. Gew. Natrium, 2 Misch. Gew. Chlor.

Anwendung. — Das Kochsalz findet medizinische Anwendung als Reizmittel des lymphatischen Systems. — Pharmaceutisch gebraucht man es zur Gewinnung mehrerer Präparate, namentlich des Chlors und der Salzsäure.

Das Kochsalz aus den Salinen ist immer mit etwas Chlor-Calcium und schwefelsaurem Kalk, und nicht selten mit Chlor- und Brommagnesium, bisweilen auch mit Chlorkalium, schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Bittererde verunreinigt. Wenn nicht zu viel von diesen fremden Beimischungen vorhanden ist, deren Gegenwart durch die theils schon bekannten, theils später anzuführenden Reagentien ausgemittelt wird, so schadet dieses der medizinischen oder pharmaceutischen Anwendung des Kochsalzes nichts.

Die Verbindungen des Natrinms mit Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen sind nicht offizinell.

Schwefel-Natrium.

Hydrothionsaures Natron.

Dieses Präparat kann sehr zwekmäſsig statt des hydrothionsauren Ammoniaks als Reagens auf Metalle angewandt, und zu diesem Behufe sehr einfach und ökonomisch auf folgende Weise dargestellt werden: schwefelsaures Natron (Glaubersalz) wird mit $^1/_4$ seines Gewichtes Kohlenpulver gemengt und im Tiegel so lange geglüht, bis eine herausgenommene Probe essigsaures Blei nicht mehr weiſs oder graulich, sondern schwarz oder braunschwarz niederschlägt. Die Masse wird nach dem Erkalten mit heiſsem Wasser ausgelaugt, filtrirt und die Lösung in verschlossenen Gefäſsen zu dem angegebenen Zweke aufbewahrt. Sie fällt viele Metalle als Schwefelmetalle, welche von reiner Hydrothionsäure nicht gefällt werden. — Die Theorie dieser Operation ist schon oben S. 288 erklärt worden. Ich bemerke daher nur, daſs nach den Versuchen von Gay-Lussac beiläufig $^1/_7$ Natron der Wirkung des Schwefels aus der zersetzten Schwefelsäure entgeht. Dieser Schwefel verbindet sich mit

einem Antheil Schwefelnatrium zu mehrfach (doppelt?) Schwefelnatrium. Aus diesem Grunde ist die Flüssigkeit gelb gefärbt und enthält freies Natron. Durch Aussetzen an die Luft wird sie wasserhell, indem der überschüssige Schwefel sich oxydirt, und mit dem Natron, unterschwefligsaures, schwefligsaures und endlich schwefelsaures Natron bildet. Bleibt die Flüssigkeit sehr lange an der Luft, so erleidet das Schwefelnatrium selbst die nemliche Veränderung, ganz analog dem Schwefelkalium. Man mufs daher keine zu grofsen Quantitäten dieses Reagens auf einmal bereiten.

Mit dem Kohlenstoff und Bor scheint sich das Natrium nicht zu vereinigen.

Legirungen.

Mit Kalium, Arsenik, Antimon, Zink, Zinn, Tellur, Kupfer, Wismuth, Blei und Queksilber.

Natron-Salze.

Die Natronsalze haben grofse Aehnlichkeit mit den Kali-Salzen. Alle offizinellen lösen sich in Wasser auf. Diese Lösungen werden nicht gefällt von Hydrothionsäure, Schwefelnatrium, Cyan-Eisenkalium und Aetzkali. Weinsteinsäure und Chlorplatin bringen keine Niederschläge darin hervor; Hauptunterschied von den Kalisalzen. Die einzelnen offizinellen Natronsalze sind überdiess durch ihre sogleich anzugebenden Charactere sehr leicht von den ähnlichen Kalisalzen zu unterscheiden.

Chlorigsaures Natron.

Chlornatron. Oxydirt salzsaures Natron. Bleichflüssigkeit. — *Natrum chlorosum. Natrum chloratum. Natrum oxymuriaticum.*

Bereitung. — Man löst 15 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in 40 Theilen Wasser, und leitet in die Flüssigkeit soviel Chlorgas, als sich aus einer Mischung von

2 Theilen Braunstein und 6 Theilen käuflicher Salzsäure entwikeln kann. — Das Präparat wird im flüssigen Zustande aufbewahrt.

Theorie. — Früher wurde dieser Körper für eine direkte Verbindung von Chlor mit Natron angesehen und darum Chlornatron genannt. Die neuern Untersuchungen von Berzelius haben es aber mehr als wahrscheinlich gemacht, dafs sich bei dieser Operation chlorige Säure (bestehend aus 2 Chlor, 3 Sauerstoff) und dann chlorigsaures Natron bilde. Das Chlor wirkt also zersetzend auf einen Antheil kohlensaures Natron, treibt zuerst Kohlensäure aus, welche mit dem zweiten unzersetzten Antheil des Salzes doppelt kohlensaures Natron bildet. Dieses bleibt theils in der Flüssigkeit gelöst, theils krystallisirt es aus derselben heraus. Das frei gewordene Natron theilt sich nun in zwei Theile; der eine giebt Sauerstoff an Chlor ab, wodurch chlorige Säure entsteht und metallisches Natrium. Die chlorige Säure vereinigt sich mit dem zweiten Antheil freiem Natron zu chlorigsaurem Natron und das metallische Natrium endlich bildet mit einer letzten Portion Chlor, Chlornatrium. Die Produkte der Operation und die Bestandtheile der Flüssigkeit sind also: chlorigsaures Natron, Chlornatrium und doppelt kohlensaures Natron. — Wird Ueberschufs von Chlorgas in die Lösung des kohlensauren Natrons geleitet (mehr als die oben angegebene Menge), so erhält man statt chlorigsaures, chlorsaures Natron und Chlornatrium, und kein doppelt kohlensaures Natron; alle Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen. — (Es wäre zu weitläufig die Gründe von Berzelius anzuführen, welche dafür sprechen, dafs dieser Körper chlorigsaures nicht Chlornatron sei. Das Nähere hierüber ist nachzusehen in Berzelius 8tem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften S. 153 — 170., und im 9ten Jahresb. S. 144 — 148).

Eigenschaften — Hell gelbliche Flüssigkeit (bisweilen rosenroth von Mangansäure durch Zersetzung des übergegangenen Chlormangans) von schwachem Geruch nach

chloriger Säure und widerlich salzigen Geschmak. Das chlorigsaure Natron zerstört die organischen Substanzen z. B. die Farbstoffe ähnlich dem Chlor und sehr wahrscheinlich nach folgender Theorie: Die leicht zersetzbare chlorige Säure zerfällt in ihre Bestandtheile Chlor und Sauerstoff. Diese beiden Elemente wirken nun zerlegend auf die organischen Substanzen, das Chlor, indem es Wasserstoff anzieht und zu Salzsäure wird, welche dann mit dem Natron Chlornatrium und Wasser bildet, der Sauerstoff, indem er sich mit dem Kohlenstoff (und Stikstoff) der organischen Körper zu neuen organischen Verbindungen vereinigt.

Anwendung. — Das chlorigsaure Natron ist besonders von Labarraque zur Zerstörung der Miasmen und aller üblen Gerüche von organischen Körpern empfohlen worden. Es kann in dieser Beziehung wie der chlorigsaure Kalk (Chlorkalk) medizinisch angewandt werden. — Man hat es ferner zum Auswaschen alter, stinkender Geschwüre nützlich gefunden, denen es wenigstens ihren höchst widerlichen Geruch benimmt. In neuern Zeiten wurde auch ein troknes Chlornatron, durch Leiten von Chlorgas auf gepulvertes und schwach befeuchtetes kohlensaures Natron bereitet, zur innerlichen medizinischen Anwendung vorgeschlagen. Bevor dieses Präparat wirklich empfohlen werden darf, müssen noch nähere Erfahrungen über seine Darstellung, seine Bestandtheile und Arzneikräfte gemacht werden.

(Statt des chlorigsauren Natrons kann man das chlorigsaure Kali auf ganz analoge Weise bereiten und medizinisch anwenden.)

Phosphorsaures Natron.

Natrum phosphoricum. Soda phosphorata. Sal mirabile perlatum.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Salz scheint zuerst von Hellot 1737. aus dem Harn erhalten worden zu sein. Rouelle zeigte 1770, daſs es aus Phosphorsäure und Natron bestehe, eine Thatsache, welche

Klaproth 1785. bestätigte. In neuern Zeiten wurde es am genauesten von Berzelius analysirt. — Das phosphorsaure Natron findet sich in thierischen Flüssigkeiten, in gröfster Menge im Harn.

B e r e i t u n g. — Man verschafft sich zuerst sauren phosphorsauren Kalk, nach der bei der Bereitung des Phosphors S. 187. angeführten Methode. Zu der Lösung dieses Salzes wird so lange kohlensaures Natron gemischt, als noch Aufbrausen und ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk entsteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt. — Es ist klar, dafs bei dieser Zersetzung die freie Phosphorsäure sich mit dem Natron vereinigt, wodurch Kohlensäure und unlöslicher neutraler phosphorsaurer Kalk ausgeschieden werden.

Sehr rein erhält man das phosphorsaure Natron durch direkte Neutralisirung von reinem kohlensaurem Natron, mit reiner aus Phosphor und Salpetersäure bereiteter Phosphor-Säure.

E i g e n s c h a f t e n. — Farblose geschoben vierseitige Säulen, ohne Geruch und von eigenthümlich salzigem Geschmak. Das Salz reagirt schwach alkalisch. An der Luft verwittert es und in der Hitze schmilzt es unter Verlust des Krystallwassers zu einer milchweifsen perlartigen Masse. (Daher der Name *Sal perlatum.*) Es verwandelt sich hiebei in pyrophosphorsaures Natron, siehe S. 195. und 96. Das phosphorsaure Natron löst sich in 4 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist es unlöslich.

B e s t a n d t h e i l e. — 17,67 Natron, 20,33 Phosphorsäure, 62,00 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 12 Misch. Gew. Wasser.

A n w e n d u n g. — Man gebraucht dieses Salz in der Medizin als gelindes Abführmittel, ähnlich dem schwefelsauren Natron.

V e r u n r e i n i g u n g e n. — Mit schwefelsaurem Natron aus Schwefelsäure haltigem saurem phosphorsaurem Kalk oder aus unreinem kohlensaurem Natron. Salpetersaurer Baryt bringt in einem solchen Salz einen weifsen Niederschlag hervor,

der sich nicht vollständig in Salzsäure auflöst. Diese Verunreinigung zeigt fast jedes phosphorsaure Natron der Offizinen. Enthält es nur wenig schwefelsaures Natron, so ist es vollkommen brauchbar zur medizinischen Anwendung.

Schwefelsaures Natron.

Glaubersalz. — *Natrum sulphuricum. Sal mirabile Glauberi. Soda vitriolata.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Das schwefelsaure Natron wurde von Glauber 1658 zuerst dargestellt. Die genauesten Analysen desselben lieferten Wenzel, Kirwan und Berzelius. — Es findet sich in der Natur in Mineralwassern, in Salzsoolen und im Meerwasser.

Bereitung. — Man erhält das schwefelsaure Natron als Nebenprodukt bei der Salmiak-Fabrikation. — Ferner gewinnt man es gleichzeitig bei der Bereitung von Salzsäure, wo indessen eher diese, als das schwefelsaure Natron das Nebenprodukt ist; dann bei der Darstellung von Borsäure aus borsaurem Natron. Alle diese Operationen sind schon früher beschrieben worden. Das als Rükstand der Salzsäure- oder Borsäure-Bereitung erhaltene Salz enthält überschüssige Schwefelsäure; man löst es daher in Wasser, neutralisirt es mit kohlensaurem Natron oder Kalk und scheidet dann das Glaubersalz durch Krystallisation ab. — Beim Fällen von schwefelsaurer Bittererde mit kohlensaurem Natron erhält man ebenfalls neben kohlensaurer Bittererde schwefelsaures Natron. — Aus den Pfannensteinen der Salinen wird ferner durch Auslaugen derselben und Krystallisiren der Flüssigkeit, und aus den Mutterlaugen der Salzsoolen ebenfalls durch Krystallisation schwefelsaures Natron gewonnen.

Eigenschaften. — Schiefe rhombische, oder unregelmäſsig sechsseitige farblose Säulen, ohne Geruch und von eigenthümlich salzig bitterm Geschmak. In der Hitze schmilzt das schwefelsaure Natron leicht, und giebt dann sein Krystallwasser ab, ohne sich weiter zu zersetzen oder zu ver-

flüchtigen. An der Luft zerfällt es durch Verwittern in ein zartes weifses Pulver (*Sal mirabile dilapsum*). Nach Gay-Lussac lösen 100 Theile Wasser bei 18° C. 48 Theile Glaubersalz auf, und bei 32,7° C. 322,12 Theile, eine viel gröfsere Menge als das Wasser bei höherer Temperatur namentlich in der Siedhitze auflösen kann. Das schwefelsaure Natron ist also in ungefähr 2 Theilen kaltem und in ½ bis ⅓ lauwarmem Wasser löslich. In Alkohol löst es sich nicht.

Bestandtheile. — Das offizinelle krystallisirte schwefelsaure Natron enthält nach Berzelius in 100 : 19,24 Natron, 24,76 Schwefelsäure, und 56,00 Wasser. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure und 10 Misch. Gew. Wasser. — Im wasserfreien (vollkommen verwitterten oder geglühten) Zustande besteht es, ebenfalls nach Berzelius aus 43,72 Natron, 56,28 Schwefelsäure. — 1 Misch. Gew. Base, 1 M. Gew. Säure.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz bekanntlich sehr häufig in der Medizin als gelindes Abführmittel; in kleinen Gaben als Reizmittel des Verdauungskanals.

Das schwefelsaure Natron ist keiner wichtigen Verunreinigung unterworfen. Bisweilen hält es etwas salzsaures oder schwefelsaures Ammoniak, aus den Salmiakfabriken, oder etwas schwefelsaure Bittererde oder Chlornatrium, aus den Salzsoolen. Die bekannten und bei der Bittererde anzugebenden Reagentien werden diese Beimischungen leicht erkennen lassen.

Kohlensaures Natron.

Basisch kohlensaures Natron. Mildes Mineralalkali. — *Natrum carbonicum s. subcarbonicum. Alkali minerale mite.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Duhamel 1736, und Margraf 1758, unterschieden zuerst das kohlensaure Natron vom kohlensauren Kali, womit es früher verwechselt wurde. Die genauesten Analysen desselben machten: Bergmann, Kirwan, Darcet und Berard.

Man findet dieses Salz als Auswitterung an alten Mauern und bisweilen auf Dammerde.

Die Geschichte des kohlensauren Natrons hat die gröfste Analogie mit jener des kohlensauren Kalis. Wie dieses Salz kömmt das kohlensaure Natron in zwei Zuständen im Handel vor: rein und mit fremden Stoffen gemengt, als sogenannte Soda.

1) Reines kohlensaures Natron. Gereinigte Soda. — *Natrum carbonicum purum. Soda depurata.*

Bereitung. — Das kohlensaure Natron kann auf dieselbe Weise aus dem unreinen Salz, der Soda, gewonnen werden, wie das kohlensaure Kali aus Potasche. Es ist nur noch zu bemerken, dafs die Lösung, aus welcher bei der gewöhnlichen Temperatur kein kohlensaures Natron mehr krystallisirt, bei einer Kälte von 0° und darunter noch eine neue Quantität von Krystallen liefert. Aus der Mutterlauge über diesen Krystallen kann durch Abdampfen und Erkälten neuerdings kohlensaures Natron erhalten werden. — Durch Glühen von essigsaurem (holzessigsaurem) Natron gewinnt man ebenfalls kohlensaures Natron analog der Bereitung des kohlensauren Kalis aus Weinstein.

Eigenschaften. — Wasserhelle Rhomboeder, geruchlos und von scharfem alkalischem Geschmak. Das kohlensaure Natron bräunt stark Kurkuma. Es verwittert an der Luft, ohne jedoch sein Krystallwasser vollständig zu verlieren. In der Hitze aber giebt es dieses vollständig ab, erleidet jedoch keine weitere Zersetzung, aufser wenn über das glühende Salz Wasserdämpfe geleitet werden. Das kohlensaure Natron löst sich in 2 Theilen kaltem und in weniger als gleichen Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist es nicht auflöslich.

Bestandtheile. — 23,33 Natron, 13,98 Kohlensäure, 62,69 Wasser, nach Berard. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 10 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man kann dieses Salz in allen Fällen gebrauchen, wo das kohlensaure Kali indizirt ist; am häufig-

sten wird es zur Entwiklung von Kohlensäure im Magen, als sogenanntes Brausepulver, angewendet.

Die Verunreinigungen des kohlensauren Natrons mit schwefelsaurem Natron und Chlornatrium werden nach Neutralisirung mit Essigsäure durch die bekannten Reagentien ausgemittelt.

2) Unreines kohlensaures Natron. Soda.

Bereitung. — Man gewinnt die Soda immer im Grossen, und zwar durch Verbrennen der Seegewächse, oder aber durch Zersetzung von Natronsalzen.

1) Darstellung durch Einäschern der Strandgewächse. — Die Pflanzen des Meeresufers werden, nachdem sie getroknet sind, in 3 Schuh tiefen und 4 Schuh breiten Gruben verbrannt. Die Asche klumpt sich durch die hohe Temperatur zu einer geschmolzenen harten, dunkel grauen Masse zusammen, welche man direkt in den Handel verschikt. Sie enthält dieselben Bestandtheile wie die rohe Potasche, nur statt Kali, Natronsalze und Chlornatrium. Die beste Soda-Sorte ist die aus Spanien, aus *Salsola Soda* bereitete, die sogenannte Barille; diese hält 25 — 30 Prozente kohlensaures Natron. Die geringste Soda-Art ist die sogenannte Kelp- oder Varec-Soda, welche sich aber durch ihren Jod-Gehalt auszeichnet. — Das kohlensaure Natron entsteht bei dieser Operation erst durch die Verbrennung, und wie es scheint, nach Vauquelin, vorzüglich aus dem kleesauren Natron der Seepflanzen.

2) Gewinnung der künstlichen Soda. — Unter den verschiedenen Methoden der künstlichen Soda-Fabrication ist folgende die am allgemeinsten angewandte: Ein Gemeng von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle wird in eigenen Oefen unter öfterm Umrühren geglüht, bis die Masse dikflüssig ist. Dann nimmt man sie aus dem Ofen, läfst sie erkalten und bringt sie entweder in diesem Zustande in den Handel, oder bereitet daraus durch Auslaugen mit kaltem Wasser krystallisirtes kohlensaures Natron. Die Bestandtheile der rohen künstlichen Soda sind: kohlen-

saures Natron, mit Aetz-Natron, Schwefelcalcium, Schwefelnatrium, Aetzkalk, Kohle und etwas unzersetztes Glaubersalz. Durch längeres Aussetzen an die Luft können sich noch verschiedene andere Stoffe beimengen. — Aufser an den Characteren des Hauptbestandtheils wird man die künstliche Soda durch Prüfung auf diese Nebenbestandtheile, welche sich in beträchtlicher Menge darin finden, von der natürlichen unterscheiden können. Ich mufs das Nähere hierüber, so wie die Theorie der Operation und die Untersuchung auf den Gehalt an reinem kohlensaurem Natron, der Kürze wegen übergehen und in diesen Beziehungen auf die Lehrbücher der technischen Chemie verweisen. Ich darf hier nicht weitläufiger sein, weil die Soda nur insofern pharmaceutisches Interesse hat, als sie zur Bereitung des reinen kohlensauren Natrons angewendet wird, und als sie als Handelsartikel in den Offizinen vorkömmt.

Doppelt kohlensaures Natron.

Neutrales oder saures kohlensaures Natron. — *Natrum bicarbonicum. Natrum carbonicum acidulum s. neutralisatum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieses Salzes machte Valentin Rose, und später untersuchten es Berthollet und Berard. — Es findet sich in der Natur in vielen Mineralwassern.

Bereitung. — Das doppelt kohlensaure Natron kann aus dem einfach kohlensauren ganz analog dem doppelt kohlensauren Kali gewonnen werden. Nach der preufs. Pharm. löst man 1 ½ Unzen kohlensaures Natron in 3 ½ Unze destillirtem Wasser, giefst die Lösung in eine Flasche, welche 10 Pfunde Wasser fassen kann und die mit kohlensaurem Gas gefüllt ist, und verfährt dann weiter, wie es beim doppelt kohlensauren Kali angegeben wurde.

Eigenschaften. — Farblose, geschoben vierseitige Tafeln, von schwach alkalischem Geschmak und nur sehr wenig alkalisch reagirend; löslich in 13 kaltem Wasser,

durch kochendes Wasser zersetzt; schwefelsaure Bittererde nicht fällend.

Bestandtheile. — 1 Misch. Gew. Natron, 2 Misch. Gew. Kohlensäure, und 2 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung und Verunreinigungen sind im Wesentlichen dieselben wie beim doppelt kohlensauren Kali.

Borsaures Natron.

Boraxsaures Natron. Borax. — *Natrum boricum s. boracicum. Borax.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Es ist noch zweifelhaft, ob die Chrysokolla der Alten das borsaure Natron sei, und ob also dieses Salz schon den alten Völkern bekannt war. Bestimmt findet man den Borax in den Schriften von Geber erwähnt. Geoffroy bewies zuerst im Jahre 1732 seine Zusammensetzung, und in neuern Zeitern haben ihn besonders Soubeiran, L. Gmelin und Berzelius untersucht. — Das borsaure Natron kömmt nicht selten in der Natur vor, als sogenannter Tinkal, in einigen Seen in Tibet und Persien.

Bereitung. — Der rohe Borax oder Tinkal wird entweder an den Ufern der Seen gesammelt, oder dadurch erhalten, dafs man das Wasser derselben in Gruben leitet und dort an der Luft verdampfen läfst. In diesem Zustande kömmt er nach Europa mit fremden Beimischungen gemengt, namentlich mit einem Fett, das nach Vauquelin eine seifenartige Verbindung mit Natron gebildet hat. Die Methode wie der Borax in den europäischen Fabriken raffinirt wird ist noch nicht genau bekannt. (Ehemals geschah die Reinigung gewöhnlich in Venedig, daher der Name *Borax veneta*). Nach Robiquet und Marchand weicht man das unreine Salz in kaltes Wasser ein, setzt ihm dann unter öfterm Umrühren beiläufig 1 Prozent gelöschten Kalk zu und läfst das Ganze 24 Stunden lang stehen. Durch diesen Zusatz von Kalk wird der gröfste Theil des Fettes aus dem Tinkal entfernt. Man

giefst die Flüssigkeit ab, reinigt den Borax noch mechanisch von der aufgelokerten Fettmasse und löst ihn in heifsem Wasser auf. Die Lösung wird mit 2 Prozenten des Gewichtes vom Tinkal Chlorcalcium versetzt, wodurch sich Fett mit Kalk verbunden, Kalkseife, niederschlägt. Man filtrirt, dampft die Flüssigkeit ein und stellt sie zum Krystallisiren hin. — In Frankreich bereitet man, nach der Methode von Payen und Cartier, auch künstlichen Borax durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Borsäure aus den italienischen Seen, wobei unter starkem Aufbrausen, Entwiklung von kohlensaurem Gas, borsaures Natron gebildet wird.

Eigenschaften. — Farblose geschoben 4 seitige, oder unregelmäfsig 6 und 8 seitige Säulen, im Handel gewöhnlich nicht deutlich krystallisirte fettglänzende Stüke, ohne Geruch und von eigenthümlich salzigem, schwach alkalischem Geschmak. Das borsaure Natron zeigt eine geringe alkalische Reaction, efflorescirt an der Luft etwas weniges und verwandelt sich in der Hitze, unter Verlust des Krystallwassers, zuerst in eine weifse, lokere, poröse Masse, wasserfreies borsaures Natron, gebrannter Borax (*Borax usta*), dann bei noch stärkerem Erhitzen in eine geschmolzene glasartige Substanz, verglaster Borax (*Borax vitrificata*). Der käufliche Borax färbt sich bei dieser Erhitzung zuerst schwarz, indem sich das Fett desselben verkohlt. Das krystallisirte borsaure Natron löst sich nach Thenard in 12 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser auf. In Alkohol ist es nicht löslich.

Bestandtheile. — 16,31 Natron, 36,59 Borsäure, 47,10 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 10 Misch. Gew. Wasser. — Das Salz ist also neutral, obwohl es alkalische Reaction zeigt.

Anwendung. — Der Borax wird nicht besonders häufig medizinisch angewandt; am meisten noch äufserlich mit Rosenhonig gemischt gegen die Schwämmchen in der Mundhöhle der Kinder, und als Bestandtheil von kosmetischen Mitteln.

Verunreinigung und Verfälschungen. — Das Fett, womit der Borax des Handels verunreinigt ist, macht ihn nicht untauglich zur medizinischen Anwendung. Man hat das borsaure Natron mit Alaun und Steinsalz verfälscht angetroffen. Die Gegenwart des Alauns giebt sich durch die Reaction auf Schwefelsäure zu erkennen und durch einen weifsen Niederschlag mit Ammoniak, leicht löslich in Aetzkali. Enthält der Borax Steinsalz, so verknistert er auf glühenden Kohlen und entwikelt mit Schwefelsäure erhitzt Salzsäure. Die physischen Eigenschaften des Alauns und Steinsalzes dienen ferner zur Ausmittelung dieser fremden Stoffe.

Metallisches Natrium, s. metallisches Kalium.

Natron: Duhamel. Mémoires de l'acad. des sciences. 1736; und Crells neues chem. Archiv. VII. 41. — Markgraf, chymische Schriften. I. 144. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXX. 245.

Chlor-Natrium: Duhamel, Mém. de l'acad. 1736; und Crells n. chem. Archiv. IV. 166. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXVII. 84. — Fuchs, Kastn. Archiv. VII. 407.

Chlorigsaures Natron: Labarraque, Journ. de Chim. médicale, 1826, Avril. und Magaz. f. Pharm. XV. 35. — Stratingh, über die Bereitung, die Verbindungen und Anwendung des Chlors, übers. von Kaiser. Ilmenau, 1829. — Berzelius, 8ter und 9ter Jahresbericht, wie oben. — Dingler, polytechn. Journ. XXVI. 223. und XXIX. 459. — Löwig. Poggend. Annal. XIV. 485.

Phosphorsaures Natron: Rouelle, Journ. des Médec. 1776. Juillet. — Klaproth, Crells chem. Annal, I. 238. — Berzelius, Ann. de Chim. et de Phys. II. 164.

Schwefelsaures Natron: Glauber, de natura salium. Amstelod. 1658. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. XI. 312. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXI. 69.

Kohlensaures Natron. Einfach: Duhamel, Markgraf. wie oben. — Berard, Ann. de Chim. LXXI. (Ueber Prüfung der Soda s. die beim kohlensauren Kali angeführten Schriften, dann: Gay-Lussac und Welter, Ann. de Chim. et de Phys. XIII. 212.) — Doppelt: V. Rose, Scheerers Journ. VI. 50.

Borsaures Natron: Robiquet und Marchand, Journ. de Pharm. IX. 98. — L. Gmelin, Schweigg. Journ. XV. 245. — Berzelius, K. Vet. Acad. Handl. 1824. I. — Soubeiran, Journ. de Pharm. XI. 29.

Lithium.

Dieses Metall liefert keine offizinelle Verbindung; es kann daher hier nicht näher betrachtet werden.

Barium.

Barytium. — *Barium. Barytium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung des Bariumoxydes, des Baryts, machte Scheele 1774. Aus diesem Körper stellte Davy das Metall im Jahre 1808 isolirt dar. — Man findet das Barium in der Natur nur in einigen Barytsalzen; als schwefelsauren Baryt, Schwerspath der Mineralogen, sehr häufig; als kohlensauren Baryt, im Witherit und im Baryto-Calcit, dann als kieselsauren Baryt im Harmotom. Nach Brandes kommen auch Spuren von Baryt im Pyrmonter Mineralwasser vor.

Bereitung. — Bis jetzt ist das metallische Barium nur in kleinen Quantitäten nach der Methode von Davy erhalten worden. Man macht aus Baryt-Hydrat ein Schälchen, giefst in dasselbe metallisches Queksilber und stellt es auf eine Metallplatte. In das Queksilber wird der negative Pol der galvanischen Säule geleitet und auf die Platte der positive Pol. Der Baryt zersetzt sich; der Sauerstoff desselben wird an den positiven Pol gezogen und das Barium an den negativen, wo es sich mit dem Queksilber amalgamirt. Das erhaltene Amalgam erhitzt man in einer Glasröhre mit Zusatz von Steinöl, zur Austreibung der atmosphärischen Luft und Verhinderung der Oxydation. Das Queksilber verflüchtigt sich, das Barium bleibt zurük.

Eigenschaften. — Dunkelgraue, feste, metallisch glänzende, dehnbare Masse, ohne Geruch, und durch Oxy-

dation unter Wasserzersetzung von scharfem Geschmak. Das Barium schmilzt etwas unter der Rothglühhitze. Es oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt das Wasser schon in der Kälte, doch ohne Verbrennung. Durch die Bildung von Baryt bei diesen Oxydationen läfst es sich sehr leicht von ähnlichen Metallen unterscheiden.

Sein Misch. Gew. beträgt: 85,688.

Dieses Metall kann natürlich weder medizinisch noch pharmaceutisch eine directe Anwendung haben.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff bildet das Barium ein Oxyd und ein Hyperoxyd. Dieses letztere mufs als nicht offizinell übergangen werden.

Barium-Oxyd.

Baryt. Schwererde. — *Barium oxydatum. Baryta. Terra ponderosa.*

Die Entdekung und das natürliche Vorkommen dieses Körpers sind beim Barium schon angegeben worden.

Bereitung. — Man glüht salpetersauren Baryt, dessen Darstellung später angeführt werden wird, im Tiegel so lange, als ein glimmender Spahn noch Entwiklung von Sauerstoffgas anzeigt. Die Salpetersäure wird frei, zersetzt sich in Stikstoff und Sauerstoff, der Baryt bleibt zurük.

Eigenschaften. — Feste graulich weifse Masse, ohne Geruch, von scharfem ätzendem Geschmak, und stark alkalisch reagirend. Das spez. Gew. des Baryts ist 4,0. Er schmilzt nicht im Schmelzofen, wohl aber nach Clark vor dem Knallgebläse. Mit Säuren verbindet er sich begierig zu den Barytsalzen. Seine übrigen Charactere sind die des Hydrates.

Bestandtheile. — 89,55 Barium, 10,45 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Barium, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 95,688.

Baryt-Hydrat. — Man erhält diese Verbindung durch unmittelbares Besprengen des Baryts mit Wasser; oder aber nach folgender Methode von Vogel: Man kocht eine Lösung von Schwefelbarium (s. dessen Bereitung beim Chlor-Barium) mit Kupferoxyd, wobei Schwefelkupfer und Baryt-Wasser entsteht, filtrirt und stellt die Flüssigkeit ruhig hin. Es bilden sich Krystalle eines zweiten Baryt-Hydrats, welche beim Erhitzen bis zum Rothglühen ihr überschüssiges Wasser fahren lassen.

Eigenschaften. — Das Baryt-Hydrat ist eine weifse feste Masse oder ein weifses Pulver, ohne Geruch und von scharfem Geschmak. In der Hitze giebt es sein Wasser nicht ab. An der Luft verwandelt es sich in kohlensauren Baryt. Das Baryt-Hydrat löst sich in 20 kaltem und in 2 kochendem Wasser; die heifs bereitete konzentrirte Lösung setzt beim Erkalten vierseitige Säulen ab, welche ein zweites Hydrat des Baryts sind, bestehend nach Dalton aus 30 Baryt und 70 Wasser, oder 1 Misch. Gew. Baryt und 20 Misch. Gew. Wasser. Die Lösung des Baryt-Hydrats, das Baryt-Wasser, reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an, und bringt mit Schwefelsäure auch bei sehr grofser Verdünnung noch eine Trübung und bei gröfserer Konzentration einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor.

Bestandtheile: 89,5 Baryt, 10,5 Wasser. — 1 Misch. Gew. Baryt, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Der Baryt findet als Baryt-Wasser pharmaceutische Anwendung zur Reaction auf Schwefelsäure.

Mit Wasserstoff und Stikstoff vereinigt sich das Barium nicht.

Chlor-Barium.

Salzsaurer Baryt. Salzsaure Schwererde. — *Barium chloratum. Baryta muriatica. Terra ponderosa salita.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Körpers machte Scheele 1775; mit seiner pharmaceutischen Bereitung

beschäftigten sich vorzüglich TROMMSDORFF, DRIESSEN und BUCHOLZ, und die genaueste Analyse desselben lieferte BERZELIUS. — Das Chlor-Barium findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Ein Gemeng von gepulvertem möglichst weifsem, Eisenoxyd freiem, schwefelsaurem Baryt (Schwerspath) mit ¼ Kohlenpulver, dem man nach der Vorschrift der preufs. Pharm. noch Colophonium zusetzen kann, wird eine Stunde lang rothglühend erhalten. Die Kohle, welche direct zugemischt wurde, und jene welche sich bei der Zersetzung des Colophoniums abschied, wirken nach bekannter Theorie reduzirend auf den schwefelsauren Baryt und verwandeln ihn in Schwefelbarium. Der schwarze Rükstand der Glühung wird so lange mit heifsem Wasser ausgelaugt, als die Lösung mit Schwefelsäure noch eine bemerkenswerthe Baryt-Reaction zeigt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält Schwefel-Barium gelöst; der Rükstand auf dem Fliter kann zu einer neuen Glühung mit Kohlenpulver verwendet werden. — Die Lösung des Schwefel-Bariums wird so lange mit reiner Salzsäure versetzt, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwikelt. Es bildet sich Chlor-Barium, und der Wasserstoff der Salzsäure erzeugt mit dem Schwefel Hydrothionsäure. Man filtrirt, dampft ein und krystallisirt. Sind die Krystalle durch Chloreisen (vom Eisenoxydgehalt des Schwerspaths) gelb gefärbt, so müssen sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Aufser dieser zwekmäfsigsten Bereitungsart des Chlor-Bariums verdient noch folgende ebenfalls empfehlenswerthe Methode Erwähnung: 2 Theile gepulverter Schwerspath (schwefelsaurer Baryt) werden mit 1 Theil Chlor-Calcium gemengt und im Tiegel ungefähr während einer Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Es bildet sich schwefelsaurer Kalk und Chlor-Barium. Der Rükstand der Glühung wird sehr schnell mit kochendem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt und krystallisirt. Die Auflösung und Filtrirung des Chlor-Bariums mufs darum möglichst schnell geschehen, weil sich sonst neuerdings schwefelsaurer

Baryt und Chlor-Calcium erzeugt, ganz analog dem Gesetze von DULONG, welches S. 302. angeführt wurde.

E i g e n s c h a f t e n. — Das Chlor-Barium bildet gewöhnlich farblose vierseitige Tafeln, ohne Geruch und von scharfem, widerlich bitterm Geschmak. Es wirkt als ätzendes Gift auf den Organismus. Es verändert sich nicht an der Luft. In der Glühhitze schmilzt es ohne eine andere Zersetzung zu erleiden, als dafs es sein Krystallwasser verliert. In Wasser ist das Chlor-Barium leicht löslich; 100 Theile Wasser lösen nemlich nach GAY-LUSSAC bei 15,6° 43,5 Theile und bei 105,5° 78 Theile auf. Sehr schwer aber löst es sich in absolutem Alkohol, indem es 400 Theile desselben in der Siedhitze zur Auflösung bedarf.

B e s t a n d t h e i l e. — Das geglühte wasserfreie Chlor-Barium enthält nach BERZELIUS in 100: 65,937 Barium, 34,063 Chlor. — 1 Misch. Gew. Barium, 2 Misch. Gew. Chlor. — In der krystallisirten Verbindung sind 14,7 Prozente, oder 2 Misch. Gew. Wasser enthalten.

A n w e n d u n g. — Das Chlor-Barium findet eine wichtige medizinische Anwendung als eines der kräftigsten Reizmittel des Lymphsystems. Pharmaceutisch benützt man es als Reagens auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. — Bei der medizinischen Anwendung dieses Körpers ist vorzüglich der gleichzeitige Gebrauch von schwefelsauren und kohlensauren Salzen (daher von hartem Brunnenwasser) zu vermeiden; auch das phosphorsaure und borsaure Natron, dann die weinsteinsauren Salze fällen das Chlor-Barium nach bekannter Theorie.

V e r u n r e i n i g u n g e n. — Dieser Körper kann mit verschiedenen fremden Stoffen verunreinigt sein. Ich erwähne davon nur folgende: Chloreisen, aus einem Eisenoxyd haltenden Schwerspath. Die gelbliche Farbe des Präparates läfst diese Beimengung vermuthen, deren Gegenwart die Reagentien auf Eisenoxydsalze aufser Zweifel setzen. Mit Chlor-Calcium durch die Bereitung nach der zweiten Methode; ein solches Chlor-Barium wird an der Luft feucht; behandelt

man es mit konzentrirtem Alkohol, verdünnt die Lösung sehr stark mit Wasser, und versetzt die Flüssigkeit mit kleesaurem Kali, so zeigt sich die Kalk-Reaction. — Mit Kochsalz, wenn der Schwerspath zur Beförderung der Zersetzung durch Kohle mit Kochsalz zusammengeschmolzen wurde. Verdacht dieser Verunreinigung giebt die kubische Form der Krystalle des Präparates. Wird aus einer Lösung desselben der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure gefällt, filtrirt, die Flüssigkeit zur Trokne eingedampft und der Rükstand im Tiegel geglüht, so verflüchtigt sich der Ueberschufs von Schwefelsäure und die Salzsäure und es bleibt Glaubersalz zurük.—Mit Chlor-Strontium, von dem Gehalt des Schwerspaths an schwefelsaurem Strontian. Eine alkoholische Lösung des unreinen Chlor-Bariums brennt in diesem Falle (beim Umrühren) mit dunkelrother Flamme.

Die Verbindungen des Bariums mit Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Schwefel sind nicht offizinell. Mit dem Selen, Kohlenstoff und Bor hat man das Barium noch nicht vereinigt.

Legirungen.

Mit Eisen, Kupfer, Queksilber und Silber.

Baryt-Salze.

Die auflöslichen Barytsalze, oder jene, welche durch die freie Säure im Magen auflöslich werden, z. B. kohlensaurer Baryt, wirken als scharfe Gifte auf den Körper. Gegen die Reagentien zeigen sie folgendes Verhalten: Hydrothionsäure, Cyaneisenkalium und (von Kohlensäure freies) Ammoniak fällen sie nicht. Kali trübt sie nur bei sehr grofser Konzentration, indem sich ziemlich leicht lösliches Baryt-Hydrat abscheidet. Schwefelsäure oder auflösliche schwefelsaure Salze z. B. schwefelsaures Natron bewirken auch bei sehr grofser Verdünnung eine weifse Trübung in den Barytsalzen und bei

gröfserer Konzentration einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Salpetersaurer Baryt.

Die Bereitung dieses Salzes hat die gröfste Aehnlichkeit mit der Darstellung des Chlor-Bariums. Man verschafft sich zuerst Schwefel-Barium auf dieselbe Weise, wie es beim Chlor-Barium angegeben wurde, und versetzt die Lösung dieses Schwefelmetalls mit reiner Salpetersäure, so lange sich noch hydrothionsaures Gas entwikelt. Es erfolgt Zersetzung des Wassers, der Wasserstoff bildet mit dem Schwefel Hydrothionsäure, und der Sauerstoff mit dem Barium Baryt, welcher sich dann mit der Salpetersäure vereinigt. Die Lösung des salpetersauren Baryts wird filtrirt, eingedampft und krystallisirt.

Eigenschaften. — Farblose Octaeder von scharfem, stechendem Geschmak, luftbeständig, in der Hitze sich zersetzend, löslich in ungefähr 12 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Wasser, unlöslich in Weingeist.

Bestandtheile. — 58,4 Baryt, 41,6 Salpetersäure, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz nur pharmaceutisch als Reagens auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, dann zur Darstellung des Baryts.

Barium: Davy, siehe oben bei Kalium.

Baryt: Scheele, Opusc. II. 262. — Hope, Edinb. Trans. IV. 36. — Fourcroy und Vauquelin, Ann. de Chim. XXI. 113. 276. A. Vogel, Trommsd. n. Journ. III. 545.

Chlor-Barium: Scheele, wie oben. — Trommsdorff, dessen Journ. IX. 97. — Driessen, Trommsd. Journ. X. 3. — Bucholz, Almanach für Scheidekünstler, 1804. 130. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXVIII. 25.

Strontium.

Keine Verbindung dieses Metalls hat bis jetzt medizinische oder pharmaceutische Anwendung gefunden.

C a l c i u m.

Calcium.

Geschichte, natürliches Vorkommen und Bereitung. — Davy schied zuerst 1808 das metallische Calcium aus dem Kalk ab und bewies, dafs dieser schon in den ältesten Zeiten bekannte Körper ein Metalloxyd sei. — Man findet das Calcium äufserst häufig in der Natur aber immer nur in seinen Verbindungen, namentlich als Chlor-Calcium in Mineralwassern und im Meerwasser, als Fluor-Calcium oder sogenannter Flufsspath der Mineralogen, dann in sehr vielen Kalksalzen, wovon später. — Die Bereitung des Calciums geschieht aus dem Kalk-Hydrat auf ganz analoge Weise, wie die Darstellung des Bariums. Ich beziehe mich auf das bei diesem Metall hierüber Angegebene.

Eigenschaften. — Das Calcium ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, zinnweifs, stark metallisch glänzend und dehnbar. Es hat keinen Geruch, durch Bildung von Kalk einen scharfen Geschmak, und ist spez. schwerer als Wasser. In der Glühhitze schmilzt es. An der Luft oxydirt es sich schon in der Kälte und bei erhöhter Temperatur unter Verbrennung. Es zerlegt das Wasser wie das Barium. Dadurch, dafs es bei diesen Oxydationen Kalk bildet, ist es leicht von den übrigen Alkalimetallen zu unterscheiden.

Das Misch. Gew. des Calciums beträgt: 25,6019.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Das Calcium bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: Calcium-Oxyd, welches allein offizinell ist, und Calcium-Hyperoxyd.

Calcium-Oxyd.

Kalk. Kalkerde. Aetzkalk. Gebrannter Kalk. — *Calcium oxydatum. Calx. Calcaria. Calcaria usta.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Black bewiefs zuerst im Jahr 1756, dafs der Kalk ein chemisch eigenthümlicher Körper sei; später untersuchten die Zusammensetzung desselben Davy und Berzelius. — Der Kalk kömmt in der Natur nur in Verbindung mit Säuren, in den Kalksalzen vor. Die wichtigsten derselben sind: der kohlensaure Kalk, der unter dem Namen Kalkstein, Kalkspath, Marmor, Kreide u. s. w. ungemein häufig in der Natur verbreitet ist. Der schwefelsaure Kalk, der als Gips, Alabaster und Anhydrit sich ebenfalls sehr häufig im Mineralreich findet. Der phosphorsaure Kalk, in den Knochen im Apatit und Phosphorit. Der borsaure Kalk im Datolith. Kieselsaurer Kalk in vielen Mineralien, z. B. im Tafelspath, Augit und Apophyllit. Arseniksaurer, wolframsaurer und titansaurer Kalk im Pharmakolith, Tungstein und Titanit. Endlich viele Kalksalze mit organischen Säuren im Pflanzenreich.

Bereitung. — Im Grofsen gewinnt man den Kalk durch Glühen, sogenanntes Brennen, der gemeinen Kalksteine (kohlensaurer Kalk) in eigenen Oefen oder gelegentlich beim Ziegelbrennen in den Ziegelöfen. Die Kohlensäure entweicht, der Kalk bleibt zurük. In diesem Zustande ist zwar der Kalk noch unrein, mit Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kohle von zerstörten organischen Stoffen gemengt, aber demungeachtet zu sehr vielen pharmaceutischen Zweken brauchbar. — Will man reinen Aetzkalk erhalten, so wird reiner kohlensaurer Kalk, z. B. weifser Marmor, reine weifse Krystalle von Kalkspath, im Kleinen im Tiegel geglüht, bis eine Probe mit Salzsäure nicht mehr aufbraust. Um die Austreibung der Kohlensäure zu befördern, kann man gegen das Ende der Operation die Masse mit Wasser befeuchten, dessen Dämpfe das kohlensaure Gas mit fortreifsen.

Eigenschaften. — Feste weifse Masse (die schmutzige Farbe des im Grofsen dargestellten Kalks rührt von fremden Beimischungen her) ohne Geruch, von scharfem, doch nicht sehr ätzendem Geschmak, stark alkalisch reagirend, und von spez. Gew. 2,3 nach Kirwan. Der Kalk schmilzt

nicht in der gröfsten Hitze der Schmelzöfen, und nur durch starke galvanische Säulen oder vor dem Sauerstoff und dem Knallgebläse. An der Luft wird er zuerst zu Kalk-Hydrat, dann zu kohlensaurem Kalk und zerfällt dadurch in Pulver.

Bestandtheile. — 71,91 Calcium, 28,09 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Calcium, 1 Misch. Gew. = 35,6019 Sauerstoff.

Kalk-Hydrat. Gelöschter Kalk. — *Calx extincta.* Diese Verbindung bildet sich bekanntlich und unter sehr bedeutender Temperatur Erhöhung beim Besprengen des Aetzkalks mit Wasser. (Ablöschen des Kalks.) Er bekömmt hiebei, während sehr viel Wssser verdampft, Risse und zerfällt dann in ein zartes Pulver.

Eigenschaften. — Weifses, feines Pulver, von viel weniger scharfem Geschmak als der Aetzkalk; giebt in der Hitze sein Wasser ab; wird an der Luft zu kohlensaurem Kalk. Nach Philipps bedarf der Kalk beiläufig 750 Theile kaltes Wasser von 15° C. zu seiner Lösung; in kochendem Wasser löst er sich noch schwieriger. Bei dieser Auflösung bildet er eine weifse trübe Flüssigkeit, die Kalkmilch. Die filtrirte vollkommen gesättigte Lösung, das Kalkwasser, *Aqua calcis s. calcariae* der Offizinen ist farblos, von herbem, zusammenziehendem Geschmak, reagirt stark alkalisch und trübt sich an der Luft durch Bildung von kohlensaurem Kalk. Sie setzt beim Eindampfen unter der Luftpumpe neben einem Gefäfs mit Schwefelsäure, welche die Wasserdämpfe absorbirt, nach Gay-Lussac sechsseitige Säulen, krystallisirtes Kalk-Hydrat, ab. Kleesäure bringt in dem Kalkwasser auch bei gröfster Verdünnung eine weifse Trübung, und bei gröfserer Konzentration einen reichlichen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor. Kohlensäure und kohlensaures Kali fällen das Kalkwasser weifs als kohlensauren Kalk. Von Schwefelsäure wird es nicht niedergeschlagen. (Unterschied von Baryt-Wasser.)

Bestandtheile. — 75,7 Kalk, 24,3 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Kalk, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Der Aetzkalk wird sehr selten als Aetzmittel, und fast nur zu pharmaceutischen Zweken gebraucht. Das Kalkwasser aber findet medizinische Anwendung innerlich und äufserlich als abstringirendes austroknendes Mittel gegen profuse Eiterungen, seröse und schleimige Secretionen. Bei seiner Verordnung müssen freie Säuren und die meisten Salze vermieden werden, wenn man nicht allenfalls geflissentlich eine Zersetzung beabsichtigt. In der Pharmacie benützt man das Kalkwasser als Reagens auf Kohlensäure, Kleesäure, arsenichte Säure und einige Metall-Oxyde.

Mit dem Wasserstoff und Stikstoff verbindet sich das Calcium nicht.

Chlor-Calcium.

Salzsaurer Kalk. — *Calcium Chloratum. Calcaria muriatica. Sal ammoniacum fixum.*

Geschichte. — Bergmann, Kirwan und Wenzel zeigten zuerst, dafs dieser schon früher bekannte Körper, nach der damaligen Ansicht aus Kalk und Salzsäure bestehe. Die genauesten Analysen desselben lieferten Ure, Marcet und Berzelius. — Das natürliche Vorkommen des Chlor-Calciums ist schon erwähnt worden.

Bereitung. — Um dieses Präparat rein zu erhalten, wird reiner kohlensaurer Kalk, Marmor, Kalkspath u. s. w., in Salzsäure aufgelöst, so dafs diese nicht im Ueberschufs ist, die Flüssigkeit filtrirt, zur Trokne eingedampft und der Rükstand in hermetisch schliefsenden Gefässen aufbewahrt. Die Salzsäure treibt zuerst die Kohlensäure unter Aufbrausen aus, giebt dann ihren Wasserstoff an den Sauerstoff des Kalks ab, erzeugt Wasser, während sich das Chlor und das Calcium miteinander vereinigen.

Im unreinen Zustande erhält man das Chlor-Calcium aus dem Rükstand der Ammoniak-Bereitung. (S. S. 156 und 159). Dieser Rükstand mufs, um ihn von dem anhängen-

den Ammoniak und allenfalls unzersetzt gebliebenen salzsauren Ammoniak zu befreien, ausgeglüht werden. In diesem Zustande enthält er, neben mehreren unwichtigern Beimischungen, freien Aetzkalk. (In dem direkt nach der Ammoniak-Bereitung erhaltenen Gemeng findet sich ein besonderes Salz, Verbindung von Kalkhydrat mit Chlor-Calcium, ein basisches Haloidsalz nach Berzelius.)

Eigenschaften. — Feste, weifse, im Bruche krystallinische Masse, ohne Geruch und von äufserst scharfem stechenden Geschmak. Das Chlor-Calcium zieht ungemein begierig Wasser aus der Luft an und zerfliefst; es mufs daher mit besonderer Sorgfalt aufbewahrt werden. Hieraus ergiebt sich schon, dafs dieses Präparat sehr leicht in Wasser löslich sein müsse; es braucht nur ¼ seines Gewichtes Wasser bei 16° zur Auflösung und in kochendem Was er löst es sich fast in jedem Verhältnifs. Auch in Alkohol ist das Chlor-Calcium leicht auflöslich.

Bestandtheile. — 37,59 Calcium, 62,41 Chlor, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Calcium, 2 Misch. Gew. Chlor.

Anwendung. — Man benützt diese Verbindung als Reizmittel des Lymphsystems, ähnlich dem Chlor-Barium. Das unreine Chlor-Calcium, der geglühte Rükstand der Ammoniak-Bereitung, wird pharmaceutisch zur Entwäfserung geistiger Flüssigkeiten und zum Austroknen der Gase verwendet.

Die Verbindungen des Calciums mit Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen sind nicht offizinell. Mit dem Schwefel bildet dieses Metall zwei Verbindungen einfach und fünffach Schwefel-Calcium. (Nach Herschel existirt noch eine mittlere Schweflungsstufe.)

Schwefel-Calcium.

Schwefelkalk. Kalk-Schwefelleber. — *Calcium sulphuratum. Calcaria sulphurata. Hepar sulphuris calcareum.*

G e s c h i c h te. — VAUQUELIN und BERZELIUS zeigten die wahre Zusammensetzung dieses Körpers, der schon seit dem 17ten Jahrhundert bekannt war. — In der Natur findet sich das Schwefel-Calcium nicht. (Im Innern der Vulkane?) —

B e r e i t u n g. — Ein Gemeng von gleichen Theilen Kalk-Hydrat und Schwefel oder von 2 Theilen kohlensaurem Kalk und 1 Theil Schwefel wird in einen hessischen Tiegel eingeprefst, mit einer Schichte von Kalk oder kohlensaurem Kalk zur Verhütung der Verbrennung des Schwefels bedekt, und so lange der Rothglühhitze ausgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Salzsäure reichlich hydrothionsaures Gas entwikelt. — Bei dieser Glühung bildet sich ein Gemisch von Schwefel-Calcium und schwefelsaurem Kalk nach ganz analoger Theorie wie bei der Bereitung des Schwefelkaliums. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. bereitet man das Schwefel-Calcium durch Glühen von 7 Theilen Gips mit 1 Theil Kohlenpulver.

E i g e n s c h a f t e n. — Graulich weifse oder bräunliche Masse, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt von Geruch nach Hydrothionsäure und von widerlichem, scharfem Geschmak. Frisch geglüht und in das Sonnenlicht gelegt leuchtet dieser Körper im Dunkeln (CANTONS Phosphor). An der Luft erleidet das Schwefel-Calcium durch Oxydation allmählig dieselben Zersetzungen, die beim Schwefelkalium angeführt worden sind. Es bedarf zu seiner Lösung 500 Theile kochendes Wasser. Verdünnte Salzsäure entwikelt aus dem Präparate Schwefelwasserstoffgas und bildet Chlor-Calcium, welches dann in der filtrirten und mit Ammoniak neutralisirten verdünnten Lösung mit kleesaurem Kali einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk bildet. An diesem Verhalten läfst sich die Gegenwart des Schwefel-Calciums sehr leicht erkennen. Die verdünnten Sauerstoffsäuren scheiden daraus Hydrothionsäure unter Wasserzerlegung ab.

B e s t a n d t h e i l e. — Analog dem Schwefelkalium ist dieses Präparat ein Gemeng von 3 Misch. Gew. Schwefel-Calcium und 1 Misch. Gew. schwefelsaurem Kalk. Das Schwe-

fel-Calcium enthält jedoch nicht 3 Misch. Gew. Schwefel, wie das Schwefelkalium, sondern nur 1 Misch. Gew.; es ist einfach Schwefel-Calcium.

Anwendung. — Diese Verbindung wird in denselben Fällen innerlich und äufserlich benützt, wo die gewöhnliche Schwefelleber indizirt ist. Besonders häufig gebraucht man das Schwefel-Calcium zur Darstellung der künstlichen Schwefelbäder. Nach Döbereiner mischt man zu diesem Zweke zu 200 — 250 Maafsen Wasser in der Badewanne ein Gemeng von 2 — 4 Unzen gepulvertem Schwefel-Calcium mit ebensoviel gestofsener Kreide und setzt dann unter Umrühren 3 — 6 Unzen gemeine Schwefelsäure zu der Flüssigkeit. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs sich hiedurch Hydrothionsäure und Kohlensäure entwikeln, welche zum Theil in dem Wasser gelöst bleiben. — Zur innerlichen Anwendung des Schwefel-Calciums läfst man es nicht selten in einem kohlensauren Mineralwasser auflösen. (In frühern Zeiten wurde ein Gemisch von Schwefel-Calcium, überschüssiger Weinsteinsäure und Wasser unter dem Namen der Hahnemannischen Weinprobe, als Reagens auf Metalle, namentlich auf den Bleigehalt des Weins, wie die Hydrothionsäure angewendet. Es ist klar, dafs diese Flüssigkeit Hydrothionsäure und freie Weinsteinsäure enthielt. Sie ist jetzt mit Recht aufser Gebrauch gekommen. Man bedient sich nun statt derselben der wäfsrigen Hydrothionsäure, und setzt ihr bei der Weinprüfung, um die Fällung des Eisens zu verhindern, eine freie Säure zu.)

Fünffach Schwefel-Calcium.

Hydrothionigsaurer Kalk.

Man erhält diesen Körper durch Kochen von 1 Theil Kalk-Hydrat mit 2 ½ Theil Schwefelblumen und 16 Theilen Wasser bis die Flüssigkeit eine dunkelrothgelbe Farbe erhalten hat. Es erzeugt sich ein Gemeng von fünffach Schwefel-Calcium mit unterschwefligsaurem Kalk nach der S. 277. angegebenen Theorie. — Das Präparat wird im flüssigen Zustande aufbewahrt und bildet eine roth oder braungelbe Lö-

sung von Geruch nach Hydrothionsäure, durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft entwikelt, und von scharfem ekelhaftem Geschmak. Durch längeres Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen setzen sich aus der konzentrirten Lösung in der Kälte gelbrothe Nadeln oder 4 und 6 seitige Säulen ab. An der Luft erleidet das Präparat dieselbe Zersetzung, wie das Schwefelkalium. Die Metalle fällt es als Schwefelmetalle mit mehreren Misch. Gew. Schwefel, und von Säuren wird es analog der Schwefelleber zerlegt.

Man gebraucht diese Verbindung in der Pharmacie zur Bereitung des gefällten Schwefels. Medizinisch wird sie nicht angewandt.

Das Calcium vereinigt sich, wie es scheint, nicht mit dem Kohlenstoff und Bor.

Unter den Metallen hat man es bis jetzt nur mit dem Queksilber verbunden.

Kalk-Salze.

Die löslichen Kalksalze werden nicht gefällt von Hydrothionsäure und Cyan-Eisenkalium. Aetzkali scheidet aus denselben nur bei sehr grofser Conzentration einen weifsen Niederschlag von Kalk-Hydrat ab. Schwefelsäure und schwefelsaures Natron bringen auch bei ziemlicher Konzentration keine Niederschläge in den Kalksalzen hervor, wodurch sie sich sogleich von den Barytsalzen unterscheiden. Kleesäure oder besser neutrales kleesaures Kali trüben sie auch bei sehr grofser Verdünnung noch, oder bewirken bei geringerem Verdünnungsgrade einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk.

Chlorigsaurer Kalk.

Chlorkalk. Oxydirt salzsaurer Kalk. Bleichpulver. — *Calcaria chlorosa. Calcaria chlorata s. oxymuriatica.*

Bereitung. — Die häufige technische Anwendung dieses Körpers macht seine Darstellung im Grofsen nothwendig. Zu

diesem Zweke werden Kammern von Mauerwerk konstruirt, in welchen sich auf Gerüsten übereinander stehende Bretter befinden. Man bringt auf diese frisch bereitetes Kalkhydrat und leitet in die Kammer durch die Deke derselben Chlorgas ein, so lange der Kalk noch etwas absorbirt, oder bis sich Ueberschufs von Chlorgas in der Kammer zeigt. Gewöhnlich wird das Einleiten von Chlor zwei Tage lang fortgesetzt. — Im Kleinen kann man den chlorigsauren Kalk dadurch erhalten, dafs man in troknen, frisch abgelöschten Kalk, der sich in einem geräumigen Cylinder befindet, so lange Chlorgas aus einer weiten Röhre unter öfterm Umrühren strömen läfst, bis die Masse einen starken Chlorgeruch verbreitet. — Die Produkte dieser und der vorigen Operation sind chlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium, welches mit dem überschüssigen Kalk sich zu einem Salze, Calciumoxyd-Chlorcalcium, vereinigt. Die Theorie ist somit ganz analog jener der Bereitung des chlorigsauren Natrons. — Soll das Präparat flüssig erhalten werden, so leitet man unter Umrühren Chlorgas in Kalkmilch ein. Die flüssige Verbindung läst sich nicht aufbewahren; sie zersetzt sich auch in verschlossenen Gefässen schnell.

Eigenschaften. — Weifses Pulver von Geruch nach Chlor oder chloriger Säure und widerlich scharfem Geschmak. An der Luft zersetzt sich dieser Körper durch Aufnahme von Kohlensäure; es bildet sich kohlensaurer Kalk und Chlorgas wird frei. Diefs geschieht dadurch, dafs die chlorige Säure ihren Sauerstoff an das Calcium des Chlorcalciums abgiebt, Kalk bildet, so dafs also nicht nur das Chlor der chlorigen Säure, sondern auch jenes des Chlorcalciums abgeschieden wird. Aehnlich wirken alle freien Säuren. Am Lichte entwikelt das Präparat Sauerstoffgas, indem sich der chlorigsaure Kalk in Chlorcalcium verwandelt. Beim Erhitzen erleidet es theils dieselbe Zersetzung, theils entwikelt es Chlor, wodurch eine gewisse Menge chlorige Säure zu Chlorsäure wird, und chlorsaurer Kalk entsteht. Der chlorigsaure Kalk löst sich bei 20° in 10 Theilen Wasser

auf; bei dieser Lösung bildet der überschüssige Kalk einen mehr oder weniger reichlichen Bodensatz. Diese Flüssigkeit und das trokne Pulver wirken bleichend und überhaupt zersetzend auf die organischen Substanzen, nach derselben Theorie wie das chlorigsaure Natron. (Ueber die Prüfung der Stärke, oder der bleichenden Kraft, des chlorigsauren Kalkes, siehe Gay-Lussac, Ann. de Chim. 1824 und Magaz. f. Pharm. VII. 180.)

Anwendung. — Der chlorigsaure Kalk findet eine wichtige Anwendung zur Zerstörung aller übeln Gerüche von organischen Stoffen. Es verdient hier besonders seine Benützung bei der Section sehr widerlich riechender Leichen erwähnt zu werden. Man schlägt zu diesem Zweke, bevor man zur Section schreitet, die Leiche in Tücher ein, welche in eine Lösung von chlorigsaurem Kalk getaucht worden sind, und läfst sie so einige Zeit liegen. Bei der Oeffnung der verschiedenen Höhlen des Körpers besprengt man dieselben ferner mit einer filtrirten Auflösung des chlorigsauren Kalks. Auch zur Zerstörung von Miasmen, oder unangenehmen Gerüchen in Krankensälen, kann man den Chlorkalk benützen. Man läfst entweder das trokne Pulver frei an der Luft stehen, wodurch sich, nach schon angegebener Theorie, beständig eine kleine Menge Chlorgas entwikelt; oder man übergiefst das Präparat mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Mengen von Chlorkalk mit gleichen Theilen saurem schwefelsaurem Kali (Rükstand der Salpetersäure-Bereitung) erhält man eine trokene Masse, aus welcher sich längere Zeit Chlorgas abscheidet, und die daher vortheilhaft zu Riechfläschen bei Epidemien gebraucht werden kann. Die Auflösung des Chlorkalks wird auch bisweilen äufserlich ähnlich dem chlorigsauren Natron, zum Auswaschen alter jauchiger Geschwüre angewendet. — Endlich hat man dem chlorigsauren Kalk in der Pharmacie zum Entfuseln des Brandtweins empfohlen. (Wichtige technische Anwendung in der Schnellbleicherei.)

Die übrigen Kalksalze, welche noch in den Offizinen vorkommen, sind: der kohlensaure Kalk, der schwefelsaure Kalk, und der basisch phosphorsaure Kalk in der Knochenasche. Da man diese Salze nie besonders darstellt, und da sie nur eine pharmaceutische Anwendung haben, welche schon früher angegeben worden ist, und zum Theil später noch erwähnt werden mufs; so kann eine nähere Beschreibung derselben hier füglich übergangen werden. Sie sind überdiefs durch die Reactionen der kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Salze und der Kalksalze hinreichend characterisirt.

Calcium: Davy, s. oben bei Kalium.

Kalk: Black, Versuche und Bemerkungen aus der Arzneikunde. A. d. Engl. übers. Altenburg. 1757. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXI. 13.

Chlor-Calcium: Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft. Dresden. 1774. — Marcet, Nichols. Journ. XX. 29. — Berzelius, Ann. de Chim LXXVII. 84.

Schwefel-Calcium: Vauquelin, Ann. de Chim. et de Phys. VI. 36. — Berzelius, Schweigg. Journ. n. R. IV. I. — Buchner, Schweigg. Journ. XVI. 397.

Chlorigsaurer Kalk: Ure, Schweigg. Journ. XIII. 183. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. XXVI. 163. — Siehe ferner die beim chlorigsauren Natron gegebenen Citate.

Zweite Classe.

Metalle der Erden.

(Erd-Metalle.)

Die Metalle dieser Classe haben sehr grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, wenn auch eine geringere als die Metalle der Alkalien. Ihre Oxyde führen den Namen Erden. Diese sogenannten Erden zeichnen sich durch fol-

gende Charaktere aus: Sie bilden bei der direkten Behandlung mit Schwefel keine Schwefelmetalle. Von den Alkalien unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie keinen Geschmak besitzen, nicht alkalisch reagiren, und sich nicht in Wasser lösen. (Hievon macht die Bittererde zum Theil eine Ausnahme.) Von den Metallen der 3ten Classe sind sie besonders dadurch unterschieden, dafs sie weder von Hydrothionsäure noch von Schwefelnatrium als Schwefelmetalle gefällt werden. Das Schwefelnatrium schlägt blofs, entweder durch sein freies Natron oder durch Wasserzersetzung unter Entwiklung von Hydrothionsäure, ein Oxyd-Hydrat nieder. — Jedes Erd-Metall bildet nur eine Verbindung mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt folgende Metalle dieser Classe: Magnesium, Alumium, Glycium, Yttrium, Thorium, Zirkonium, Silicium. — Von diesen können nur die drei mit gesperrter Schrift gedrukten, als für medizinische Chemie von Interesse, hier näher betrachtet werden.

Magnesium.

Magnium. — *Magnesium. Magnium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Davy erhielt dieses Metall zuerst auf die beim Barium angegebene Art in Verbindung mit Queksilber, und als dieses abdestillirt wurde, blieb nur ein graues metallisch glänzendes Häutchen zurük. Kürzlich, im Jahre 1830, stellte Bussy das metallische Magnesium in gröfserer Quantität und rein nach einer Methode dar, durch welche früher Wöhler das Alumium, Glycium und Yttrium abgeschieden hatte. — Man findet das Magnesium häufig in der Natur, als Oxyd-Hydrat, Chlor- und Brom-Magnesium, und in den Magnesiumoxyd-Salzen.

Bereitung. — Chlor-Magnesium, welches dadurch erhalten wurde, dafs man über ein glühendes Gemeng von Megnesiumoxyd und Kohle Chlorgas leitete, wird in eine

gekrümmte starke Glasröhre gebracht, in deren unterstem zugeschmolzenen Theil einige Stüke metallisches Kalium liegen. Bei der Erhitzung der Röhre zersetzen die Kalium-Dämpfe das Chlormagnesium. Es bildet sich Chlorkalium und Magnesium wird frei. Man zieht den Rükstand der Operation mit Wasser aus, um das Chlorkalium zu lösen. Am Boden des Gefäfses sammeln sich kleine silberweifse Kügelchen, welche mit Wasser sorgfältig abgewaschen werden.

Eigenschaften. — Das Magnesium ist silberweifs, stark glänzend und dehnbar. Es schmilzt ziemlich leicht. An trokner Luft verändert es sich in der Kälte nicht, an feuchter aber oxydirt es sich. Erhitzt man es an der Luft, so verbrennt es unter Bildung von Magnesiumoxyd. Das Magnesium zersetzt das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, und in der Siedhitze nur sehr wenig. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Zerlegung des Wassers auf.

Sein Misch. Gew. beträgt: 15,8353.

Magnesium-Oxyd.

Bittererde. Talkerde. *Magnesium oxydatum. Magnesia. Magnesia usta.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Blak bewies zuerst 1755, dafs dieser Körper von dem Kalk, womit er verwechselt wurde, verschieden und eigenthümlich sei. Die genauesten Versuche über seine Zusammensetzung machten Hisinger und Berzelius. — Die Bittererde findet sich häufig in der Natur, besonders: als Bittererde-Hydrat; als kohlensaure Bitterde, im Magnesit, Bitterkalk, Braunkalk und in Mineralquellen; als schwefelsaure Bittererde, in den Bitterwassern; als borsaure Bittererde im Boracit; als phosphorsaure Bittererde, im Wagnerit in Harnsteinen und in Pflanzen; als kieselsaure Bittererde in vielen Mineralien, z. B. dem Talk, woher sie den Namen Talkerde erhielt. Endlich findet sich noch Bittererde im Pflanzenreich mit organischen Säuren verbunden.

B e r e i t u n g. — Man glüht kohlensaure Bittererde, deren Darstellung später angegeben werden wird, so lange im Tiegel, bis eine herausgenommene Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust, also keine Entwiklung von Kohlensäure mehr zeigt.

E i g e n s c h a f t e n. — Weifses, lokeres, zart anzufühlendes Pulver, ohne Geruch und Geschmak, feuerbeständig, von spez. Gew. 2,3. Die Bittererde reagirt mit Wasser befeuchtet deutlich alkalisch, und bildet in dieser Beziehung den Uebergang von den Alkalien zu den Erden. Sie nimmt aus der Luft nur sehr schwierig Kohlensäure auf. In Wasser ist die Bittererde etwas weniges löslich, und zwar nach Fyfe in mehr als 5000 Theilen kaltem und in 36000 Theilen kochendem Wasser. Sie bildet ferner mit Wasser ein Hydrat, welches durch Fällung eines Bittererde-Salzes mit Aetzkali erhalten wird, und das sich durch keine besonderen Eigenschaften auszeichnet. Die Bittererde verbindet sich begierig mit den Säuren, sie ist nach den Alkalien und dem Ammoniak die kräftigste Salzbasis. Sie charakterisirt sich endlich besonders dadurch, dafs sie sich in verdünnter Schwefelsäure löst zu einer Flüssigkeit, welche alle Reactionen der Bittererde-Salze zeigt.

B e s t a n d t h e i l e. — 61,29 Magnesium, 38,71 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Magnesium, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 25,8353.

A n w e n d u n g. — Man benützt die Bittererde ziemlich häufig in der Medizin gegen freie Säure im Speisekanal; besonders wichtig ist ihre Anwendung gegen Vergiftungen mit den kräftigern unorganischen und organischen Säuren.

V e r u n r e i n i g u n g u n d V e r f ä l s c h u n g. — Die Bittererde der Offizinen enthält bisweilen kohlensaure Bittererde, deren Gegenwart ein Aufbrausen bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure anzeigt. Man hat sie auch mit Kalk verfälscht gefunden. Durch Lösung in Salzsäure, so dafs diese nicht im Ueberschufs ist, Verdünnung mit Wasser und Reaction mit kleesaurem Kali erkennt man diese Betrügerei sogleich.

Die Verbindungen des Magnesiums mit C h l o r, B r o m,

Jod, Schwefel und Selen sind nicht offizinell. Mit den übrigen nichtmetallischen Elementen hat man dieses Metall noch nicht verbunden. — Unter den Metallen ist bis jetzt nur das Queksilber mit dem Magnesium vereinigt worden.

Bittererde-Salze.

Die auflöslichen Salze des Magnesiumoxyds besitzen einen eigenthümlich bittern Geschmak; daher der Trivialname Bittererde für dieses Oxyd. Aetzkali und Ammoniak bilden in diesen Salzen einen weifsen flokigen Niederschlag von Bittererde-Hydrat. Dieser Niederschlag ist nicht löslich in Aetzkali, aber löslich in kohlensaurem Ammoniak, wegen dem Gehalt desselben an doppelt kohlensaurem Ammoniak. (Unterschied von Thonerde.) Die Fällung der Bittererdesalze durch Ammoniak unterscheidet sie schon von den Baryt- und Kalksalzen, welche von Ammoniak nicht niedergeschlagen werden. Dadurch dafs die Bittererde-Salze weder von schwefelsaurem Natron noch von kleesaurem Kali gefällt werden, sind sie auf das Bestimmteste von den Baryt- und Kalksalzen unterschieden. Phosphorsaures Natron bewirkt in den Salzen der Bittererde keine Veränderung; setzt man aber noch Ammoniak zu, so entsteht auch bei sehr grofser Verdünnung ein weifser Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde. — Hydrothionsäure und Cyan-Eisenkalium verändern diese Salze nicht.

Schwefelsaure Bittererde.

Bittersalz. — *Magnesia sulphurica. Sal amarum. Sal catharticum, anglicum, sedlitzense, saidschützense, ebsamense.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Der Engländer Grew entdekte dieses Salz 1695. in dem Mineralwasser zu Ebsam. In neuern Zeiten wurde es be-

sonders von Henry, Gay-Lussac und Berzelius untersucht. Es ist schon angegeben worden, dafs die schwefelsaure Bittererde in den Bitterwassern vorkommt; sie findet sich ferner noch in Salzsoolen und im Meerwasser.

Bereitung. — Das Bittersalz wird nie in den Offizinen dargestellt. Man erhält es im Grofsen durch Eindampfen und Krystallisiren der Bitterwasser. In den Mutterlaugen der Salzsoolen und des Meerwassers finden sich nicht unbeträchtliche Quantitäten von Chlor-Magnesium. Man verwandelt dieses in schwefelsaure Bittererde durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure dampft hierauf die Flüssigkeit ein und krystallisirt. Endlich gewinnt man auch Bittersalz aus Schwefelkies-haltendem Talkschiefer durch Rösten, oder blofs durch längeres Aussetzen desselben an die Luft, wodurch sich der Schwefel des Schwefeleisens in Schwefelsäure verwandelt, welche mit der Bittererde in Verbindung tritt, und Eisensoxyd frei macht. Die erhaltene Masse wird ausgelaugt, mit etwas Kalkwasser versetzt, um aus dem nicht zerlegten schwefelsauren Eisenoxyduloxyd dieses Oxyd zu fällen, und hierauf krystallisirt. Nach diesem Verfahren gewinnt man das Bittersalz besonders häufig in Italien.

Eigenschaften. — Die schwefelsaure Bittererde kömmt immer im Handel in kleinen weifsen Nadeln vor; langsam krystallisirt bildet sie farblose, wasserhelle vierseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft. Bekanntlich ist dieses Salz geruchlos und von eigenthümlichem, widerlich bitterm Geschmak. In der Glühhitze giebt es sein Krystallwasser ab, ohne aber eine weitere Zersetzung zu erleiden. An der Luft verwittert es schwach. Das käufliche Bittersalz zeigt diese Eigenschaft nicht; es wird vielmehr an der Luft feucht von einem Gehalt an Chlor-Magnesium oder Chlor-Calcium. Die schwefelsaure Bittererde löst sich in ungefähr 2 Theilen kaltem und in ⅔ kochendem Wasser. In Weingeist ist sie nicht löslich.

Bestandtheile. — Die wasserfreie schwefelsaure

Bittererde enthält nach Berzelius in 100 : 34 Bittererde und 66 Schwefelsäure; 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure. — Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist nach Gay-Lussac: 16,04 Bittererde, 32,53 Schwefelsäure, 51,43 Wasser. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 7 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man wendet bekanntlich die schwefelsaure Bittererde medizinisch als gelindes Abführmittel an. Pharmaceutisch wird sie zur Darstellung der kohlensauren und reinen Bittererde gebraucht.

Verunreinigungen und Verfälschung. — Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Bittersalzes sind die mit Chlormagnesium und Chlorcalcium aus den Mutterlaugen der Bitterwasser und Salzsoolen. Ein solches Salz wird an der Luft feucht und seine Lösung bildet auch bei starker Verdünnung eine Trübung mit salpetersaurem Silber. Durch Ausziehen mit Alkohol lassen sich die Chlormetalle von der schwefelsauren Bittererde trennen und dann durch ihre Reagentien näher prüfen. — Das aus dem Talkschiefer erhaltene Bittersalz ist bisweilen mit schwefelsaurem Eisen und schwefelsaurem Kupfer verunreinigt. Die Reactionen auf Eisensalze und die Prüfung auf Kupfer mit Ammoniak und einem blanken Eisenstab, wie es später näher angeführt werden wird, geben die Gegenwart dieser Metalle zu erkennen. — Man hat endlich auch das Bittersalz mit Glaubersalz verfälscht gefunden. Diese Verfälschung wird am leichtesten dadurch erkannt, dafs man das verdächtige Salz mit Kohle glüht. Das schwefelsaure Natron verwandelt sich in Schwefelnatrium, welches sich durch Wasser ausziehen läfst; das Bittersalz bildet kein Schwefelmetall. Die erhaltene Lösung von Schwefelnatrium fällt die meisten Metallsalze und entwikelt mit Säuren Hydrothionsäure.

Kohlensaure Bittererde.

Magnesia carbonica. Magnesia alba.

Die Geschichte der kohlensauren Bittererde fällt im

Wesentlichen mit jener der reinen Bittererde zusammen. Ich bemerke daher nur, dafs Bucholz und Berzelius die genauesten Untersuchungen über ihre Darstellung und Bestandtheile machten. — Das natürliche Vorkommen dieses Salzes ist schon oben angegeben worden.

Bereitung. — Man unterscheidet in den Offizinen zwei Sorten von kohlensaurer Bittererde, die lokere oder leichte und die schwere. Diese Unterscheidung beruht nicht blofs auf einer Verschiedenheit in den physischen Eigenschaften, sondern auch auf einem Unterschied in der Zusammensetzung.

Leichte kohlensaure Bittererde. *Magnesia carbonica levior.* — Nach der Vorschrift von Bucholz löst man, um dieses Präparat zu erhalten, 8 Civilpfunde schwefelsaure Bittererde in 48 Pfunden destillirtem, oder überhaupt von Kalksalzen freiem, Wasser auf und fällt die kalte Lösung mit einer ebenfalls kalten Auflösung von 13 Pfunden und 6 Unzen kohlensaurem Natron in seinem doppelten Gewichte Wasser. Der Niederschlag von kohlensaurer Bittererde wird sorgfältig ausgewaschen und getroknet; die Flüssigkeit über demselben benützt man auf schwefelsaures Natron. — Im Grofsen bereitet man die leichte kohlensaure Bittererde durch Fällung des Chlormagnesiums in der Mutterlauge der Salzsoolen und des Meerwassers mit kohlensaurem Natron, Kali oder Ammoniak.

Schwere kohlensaure Bittererde. — *Magnesia carbonica ponderosior.* — Um dieses Salz ebenfalls nach Bucholz zu gewinnen, werden 8 Pfunde schwefelsaure Bittererde in 48 Pfunden kochendem Wasser gelöst, und diese siedend heifse Lösung mit einer kochenden Lösung von 9 Pfunden 6 Unzen kohlensaurem Natron in 18 Pfunden Wasser gemischt, dann beide Flüssigkeiten noch ¼ Stunde lang im Sieden erhalten. Hierauf filtrirt man und verfährt weiter wie bei der vorigen Operation.

Will man also die leichte kohlensaure Bittererde darstellen, so mufs das Salz kalt gefällt werden; will man

aber die schwere bereiten, so mufs die Niederschlagung heifs vorgenommen werden. Nach den Beobachtungen von Berzelius fällt sich jedoch auch leichte kohlensaure Magnesia aus heifsen Lösungen, wenn diese sehr verdünnt sind und wenn das Bittersalz im Ueberschufs zugegen ist.

Eigenschaften. — Die kohlensaure Bittererde der Offizinen ist ein weifses, mehr oder weniger lokeres leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. An der Luft verändert sie sich nicht; in der Hitze giebt sie ihre Kohlensäure ab und wird zu reiner Bittererde. Sie ist etwas weniges aber sehr schwer löslich in Wasser, nämlich in der Kälte nach Fyfe in 2500 Theilen. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich leicht unter Aufbrausen zu einer Flüssigkeit, welche die Charactere der Bittererde-Salze hat.

Bestandtheile. — Nach den Versuchen von Berzelius ist dieses Salz ein Gemeng von einfach kohlensaurer Bittererde (bestehend aus 47,6 Bittererde und 52,4 Kohlensäure) mit Bittererde-Hydrat. Sie enthält am meisten Bittererde-Hydrat, wenn sie in der Siedehitze gefällt wurde, so dafs also die *Magnesia carbonica ponderosior* reicher daran ist, als die *levior*. Somit entwikelt sich eine gewisse Menge Kohlensäure bei der Niederschlagung dieses Präparates ohne mit der Bittererde in Verbindung zu treten, und es ist klar, dafs diese Abscheidung von Kohlensäure in der Siedhitze in gröfserer Menge erfolgen mufs, als in der Kälte.

Anwendung und Verunreinigungen: Die kohlensaure Bittererde findet, wie die reine, medizinische Anwendung als Säure tilgendes Mittel und pharmaceutische zur Bereitung der gebrannten Magnesia. — Die Verunreinigungen dieses Salzes sind im Wesentlichen dieselben wie jene der reinen Bittererde.

Magnesium: Bussy, Journ. de chim. médic. 1830. 141 und Pogg. Ann. XVIII. 140.

Bittererde: Blak, Essays and observations. II. 1756. — Bergmann, Opusc. I. 365. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 8. und Lehrb. d. Chemie. III. 130.

Schwefelsaure Bittererde: GREW, de salis cathartici in aquis ebshamensibus natura et usu. Londini, 1695. — HERRMANN, POGGEND. Ann. XI. 249. — BERZELIUS, wie oben.

Kohlensaure Bittererde: BUCHOLZ, TROMMSDORFFS Journ. d. Pharm. XVI. 1. — BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. XXXI. 274.

Alumium.

Alumium.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Metall, dessen Existenz DAVY nachgewiesen hatte, wurde 1827 von WÖHLER zuerst isolirt dargestellt. — Man findet es sehr häufig in der Natur: als Alumiumoxyd, (Thonerde) als Chloralumium (selten), und in den später anzuführenden Thonerdesalzen.

Bereitung. — Die Gewinnung des Alumiums geschieht auf ganz analoge Weise wie jene des Magnesiums. Man bereitet zuerst Chloralumium, durch Leiten von Chlorgas über ein Gemeng von reiner Thonerde und Kohle, und zersetzt dieses Chloralumium durch Erhitzen mit metallischem Kalium, welches in abwechselnden Schichten zu dem Chlormetall in einen Platintiegel gebracht wird. Das erhaltene Gemeng von Chlorkalium und Alumium wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, welches das Chlorkalium löst und das Alumium zurükläſst.

Eigenschaften. — Graues Pulver, das durch den Polirstahl zinnweiſs und metallisch glänzend wird, ohne Geruch und Geschmak. Das Alumium leitet die Electricität nicht, eine Eigenschaft, die übrigens nach WÖHLER nur von seinem pulverförmigen Zustande herrührt, da auch pulvriges metallisches Eisen ein Nichtleiter ist. Es schmilzt noch nicht bei 130 Wedg. In der Kälte oxydirt es sich nicht an der Luft, bei erhöhter Temperatur aber verbrennt es zu Alumiumoxyd. Es zersetzt das kalte Wasser nicht, jedoch das kochende langsam. Das Alumium löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserzerlegung zu einer Flüssigkeit auf, welche

die Charactere der Thonerde-Salze besitzt. Auch in Aetzkali ist es durch Zersetzung des Wassers löslich.

Sein Misch. Gew. beträgt: 17,1167.

Alumium-Oxyd.

Thonerde. Alaunerde. — *Alumium oxydatum. Alumina.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — MARKGRAF zeigte zuerst 1754, dafs die schon in den ältesten Zeiten bekannte Thonerde ein eigenthümlicher Körper sei; BERZELIUS bestimmte ihre Zusammensetzung am genauesten. — Man findet die Thonerde äufserst häufig in der Natur, und zwar vorzüglich in folgenden Zuständen: isolirt, d. h. in keiner chemischen Verbindung, im Korund (Saphyr, Rubin, Demantspath) und im gemeinen Thon; als $\frac{1}{3}$ schwefelsaure Thonerde, im Aluminit; als schwefelsaures Thonerde-Kali, im Alaun und Alaunstein; als schwefelsaures Thonerde-Ammoniak im Ammoniak-Alaun; als phosphorsaure Thonerde, im Wavellith, Lazulith und Ambligonit und als kieselsaure Thonerde in einer ungemein grofsen Zahl von Mineralien, wovon auch nur die wichtigsten anzuführen zu weitläufig wäre.

Bereitung. — Reiner, eisenfreier Alaun (schwefelsaures Thonerde-Kali) wird in kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Ueberschufs von kohlensaurem Kali gefällt. Es bildet sich schwefelsaures Kali und die Thonerde statt mit der Kohlensäure in Verbindung zu gehen, fällt sich als Hydrat; die Kohlensäure entweicht gasförmig. Der Niederschlag von Thonerde-Hydrat enthält noch basisch schwefelsaure Thonerde, welche durch Digeriren mit kohlensaurem Kali entfernt wird. Die rükständige Thonerde ist noch nicht rein, sondern zum Theil mit kohlensaurem Kali verbunden. Man löst diesen Rükstand in Salzsäure auf, fällt aus der Lösung die Thonerde mit überschüssigem Ammoniak, wascht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus und troknet ihn. Die so erhaltene reine Thonerde ist nun

Hydrat; will man sie wasserfei haben, so wird sie im Tiegel geglüht. — Aus dem reinen schwefelsauren Thonerde-Ammoniak (dem Ammoniak-Alaun) kann durch unmittelbares Glühen desselben reine Thonerde erhalten werden.

Eigenschaften. — Weifses, sandig anzufühlendes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. Heftig geglüht beträgt ihr spez. Gewicht 4,15. Die Thonerde verändert sich nicht an der Luft. In starker Glühhitze schrumpft sie zusammen (Wedgw. Pyrometer), schmilzt jedoch nicht bei der höchsten Temperatur der Schmelzöfen. Vor dem Knallgebläse aber schmilzt sie zu einem durchsichtigen gelblichen Glase. In Wasser löst sich die Thonerde nicht auf; sie bildet aber damit ein Hydrat, dessen Bereitung oben angegeben wurde. Dieses Hydrat löst sich leicht in vielen Säuren auf, z. B. verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Lösung hat die Charactere der Thonerde-Salze, wovon später. Im geglühten Zustande verbindet sie sich, wegen ihrer physischen Beschaffenheit, viel schwieriger mit Säuren. Die Thonerde löst sich in Aetzkali auf. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd vor dem Löthrohr stark erhitzt liefert sie eine smalteblaue Masse.

Bestandtheile. — 53,3 Alumium, 46,7 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Alumium, 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff. — Man darf mit Recht annehmen, dafs die Thonerde nicht 1 Misch. Gew., sondern 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff enthalte, weil man weifs, dafs sie isomorph ist mit Eisenoxyd und Manganoxyd, welche beide Oxyde 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff enthalten.

Anwendung. — Die Thonerde hat keine direkte Anwendung in der Medizin. Sie verdient demungeachtet auch hier eine genauere Erwähnung schon wegen ihrem äufserst häufigen Vorkommen in der Natur und weil sie defswegen, und da sie ein Hauptbestandtheil der Thonwaaren ist, nicht selten Arzneimittel verunreinigt. Besondere Wichtigkeit aber hat sie als Bestandtheil des offizinellen Alauns.

Das Alumium ist aufser mit Sauerstoff bisher noch mit

Chlor, Fluor und Schwefel vereinigt worden. Diese Verbindungen sind nicht offizinell. Mit den übrigen nichtmetallischen Elementen hat man es noch nicht verbunden.

Unter den Verbindungen mit Metallen kennt man bis jetzt nur die mit Eisen.

Thonerde-Salze.

Diese Salze sind meistens löslich in Wasser, von säuerlich-süfslichem, zusammenziehendem Geschmak und röthen Lakmus. Sie werden nicht gefällt von Hydrothionsäure; Schwefelnatrium schlägt nur Thonerde-Hydrat, nicht Schwefel-Alumium nieder. Cyan-Eisenkalium fällt nach einiger Zeit (in der Hitze schneller) unter Entwiklung von Blausäure Thonerde-Hydrat mit Cyaneisen gemengt; der Niederschlag wird an der Luft blau. Die Wirkung dieser drei Reagentien hat also nichts charakteristisches, wodurch die Gegenwart des Thonerde-Salzes bestimmt erkannt werden könnte. — Aetzkali bewirkt in diesen Salzen einen weifsen gallertartigen Niederschlag, Thonerde-Hydrat mit basischem Salz, der sich leicht in Ueberschufs von Aetzkali auflöst, nicht aber in kohlensaurem Ammoniak. Durch dieses Verhalten gegen Kali lassen sich die Salze der Thonerde sogleich von jenen der Bittererde unterscheiden, womit sie übrigens schon wegen dem Geschmak nicht zu verwechseln sind. — Ammoniak fällt die Thonerde-Salze ebenfalls gallertartig und der Niederschlag verhält sich weiter wie der durch Aetzkali bewirkte. — Weder Schwefelsäure noch Kleesäure bilden Niederschläge in den Thonerdesalzen (Unterschied von Baryt und Kalksalzen, von welchen sie übrigens schon die Reaction des Ammoniaks unterscheidet). — Wird ein Thonerde-Salz mit einem organischen Farbstoff gemischt und hierauf die Thonerde, durch Ammoniak oder kohlensaures Kali gefällt, so entstehen verschieden gefärbte Niederschläge, Verbindungen der Thonerde mit dem Farbstoff, die Farblake. —

Am Löthrohr mit salpetersaurem Kobaltoxyd geglüht erzeugen die Thonerde-Salze dieselbe blaue Farbe, wie die Thonerde.

Alaun.

Schwefelsaures Thonerde-Kali. — *Alumen.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Salz war schon den Alten bekannt. Bis zum 15ten Jahrhundert wurde es aus dem Orient nach Europa gebracht; um diese Zeit entstunden die ersten Alaunfabriken in Italien. Markgraff und Pott zeigten zuerst, dafs die Thonerde ein Bestandtheil des Alauns sei; Vauquelin und Chaptal bewiesen seine wahre Zusammensetzung. Die genaueste Analyse über das quantitative Verhältnifs der Bestandtheile dieses Salzes erhielten wir von Berzelius. — Man findet den Alaun in der Natur als Efflorescenz in Thonerde-haltigen Gesteinen, im vulkanischen Gebirge und in der Nähe von Erdbränden. Endlich kömmt er noch im Alaunstein vor.

Bereitung. — Die Darstellung des Alauns geschieht entweder aus dem natürlichen Alaun, oder aus dem Alaunstein, oder aus dem Thonschiefer und der Alaunerde, oder endlich direct. Wir wollen jede dieser vier Methoden näher betrachten.

1) Reinigung des natürlichen Alauns. — Der aus dem Boden ausgewitterte Alaun wird, um ihn von der anhängenden Gebirgsart zu befreien, in heifsem Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit von dem Bodensatz abgegossen, allenfalls noch eingedampft und dann zum Krystallisiren hingestellt.

2) Darstellung aus dem Alaunstein. — Nach dieser Methode bereitet man den Alaun vorzüglich im Kirchenstaate, aus welchem er unter dem Namen römischer Alaun in den Handel kömmt. Der Alaunstein kann nach der Analyse von Cordier als ein Gemeng von Thonerde-Hydrat mit schon gebildetem Alaun betrachtet werden. Durch direkte Ausziehung dieses Minerals mit Wasser gelingt es nicht den

Alaun aufzulösen, weil er von dem innig mit ihm gemengten Hydrate sehr fest zurükgehalten wird. Man erhitzt daher zuerst den Alaunstein gelinde, man röstet ihn. Dadurch verliert die Thonerde ihr Wasser und die Eigenschaft die Auflösung des Alauns zu hindern. Zugleich mit dem Hydratwasser der Thonerde verdampft aber auch jenes des Alauns und dieses Salz wird dadurch, wie wir später sehen werden, sehr schwer löslich. Man kann also nicht unmittelbar zur Lösung des Alauns schreiten, sondern man mufs ihn noch einer vorbereitenden Operation unterwerfen. Zu diesem Zweke wird der geröstete Alaunstein in Haufen aufgeschichtet, welche man während 2 -- 3 Monaten mit Wasser besprengt. Der wasserfreie Alaun nimmt nun dadurch wieder Krystallwasser auf und wird löslich in Wasser, die Thonerde aber kann sich nicht unmittelbar mit dem Wasser zu Thonerde-Hydrat verbinden. Es ist also ein Gemeng von wasserfreier Thonerde und wasserhaltigem Alaun gebildet worden. Aus diesem läfst sich jetzt der Alaun durch heifses Wasser ausziehen, die wasserfreie Thonerde hält ihn nicht mehr innig gebunden zurük, wie früher ihr Hydrat. Die Lösung des Alauns wird eingedampft und krystallisirt. — Dieser römische Alaun kömmt theilweise mit einem röthlichen Eisenoxyd haltenden Pulver bedekt in den Handel.

3) Gewinnung aus dem Thonschiefer und der Alaunerde. — Dieses Verfahren ist ziemlich komplizirt. Ich mufs mich darauf beschränken, nur die Hauptpunkte desselben anzugeben. Die für die Alaunfabrikation wichtigen Bestandtheile der genannten Mineralien sind: Thonerde, bisweilen (in der Alaunerde) auch etwas Alaun und schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefeleisen. — Man läfst das Gestein, wenn es loker ist, entweder durch Aufschichtung in Haufen und öfteres Umschaufeln derselben an der Luft verwittern, oder man röstet es gelinde bei Luftzutritt. Durch diesen Prozefs wird das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, dessen Schwefelsäure sich dann vermöge gröfserer Verwandtschaft

mit der Thonerde verbindet. Die so behandelte Masse wird nun mit Wasser ausgelaugt, welches schwefelsaure Thonerde auflöst. Die Lösung versetzt man mit schwefelsaurem Kali (dem Rükstand der Salpetersäure-Bereitung in den Scheidewasser-Fabriken) dampft ein und krystallisirt. Die beiden Salze verbinden sich direkt miteinander zum schwefelsauren Thonerde-Kali. Enthält der Alaun noch schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt, welches bei der frühern Operation unzersetzt geblieben war und sich mit der schwefelsauren Thonerde löste; so mufs er umkrystallisirt werden.

4) Directe Bereitung aus Schwefelsäure, Thonerde und schwefelsaurem Kali. — Der niedere Preis der Schwefelsäure hat es in neuern Zeiten möglich gemacht den Alaun auch unmittelbar darzustellen. Man wählt einen reinen möglichst von Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk freien Thon, glüht diesen, vorzüglich um das Eisenoxyd in Schwefelsäure schwer löslich zu machen, und behandelt ihn hierauf mit verdünnter Schwefelsäure. Die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Thonerde wird nun in gehörig konzentrirter Lösung mit schwefelsaurem Kali, wie vorhin, gemischt und das Doppelsalz krystallisirt.

Eigenschaften. — Der offizinelle Kalialaun krystallisirt in farblosen Octaedern, öfters mit abgestumpften Ecken und Kanten. (Der in Kuben krystallisirte Alaun scheint eine andere Zusammensetzung zu haben, als der octaedrische). Er ist geruchlos, von säuerlich-süfslichem zusammenziehendem Geschmak und röthet Lakmus. An der Luft effloreseirt er. Bei schwach erhöhter Temperatur verliert er sein Krystallwasser und wird zu einer schwammigen, porösen Masse, dem sogenannten gebrannten Alaun, *Alumen ustum*, der Offizinen. Dieses wasserfreie Salz ist fast geschmaklos und kaum löslich in Wasser. Durch wiederholtes Befeuchten mit Wasser nimmt es wieder Hydratwasser auf und wird neuerdings zum gewöhnlichen löslichen Alaun. — Setzt man das schwefelsaure Thonerde-Kali einer starken Glühhitze aus, so zerlegt es sich vollständig. Die Schwefel-

säure der schwefelsauren Thonerde wird ausgetrieben und zerfällt in schweflige Säure und Sauerstoffgas; es bleibt ein Rükstand von Thonerde und schwefelsaurem Kali. Der Alaun löst sich in beiläufig 16 bis 18 Theilen kaltem und in ungefähr $^3/_4$ kochendem Wasser. In Alkohol ist er unlöslich. Seine übrigen Charaktere sind die der schwefelsauren, der Thonerde und der Kali-Salze.

Bestandtheile. — Der Alaun ist eine wasserhaltige chemische Verbindung von schwefelsaurer Thonerde, als electronegativem Bestandtheil, mit schwefelsaurem Kali, als electropositivem Körper. — Nach der Analyse von BERZELIUS enthält er: 36,85 schwefelsaure Thonerde, 18,15 schwefelsaures Kali, 45,00 Wasser. — 3 Misch. Gew. schwefelsaure Thonerde, 1 Misch. Gew. schwefelsaures Kali, 24 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht den Alaun nicht selten in der Medizin als adstringirendes, tonisches Mittel. Der gebrannte Alaun wird als gelindes Aetzmittel angewandt. — Eine schwache Verunreinigung dieses Salzes mit schwefelsaurem Eisenoxyd ist für die medizinischen Zweke gleichgültig.

Alumium: WÖHLER, Poggend. Annal. XI. 146.

Thonerde: MARKGRAFF, Mém. de l'acad. de Berlin. 1754 et 1759. — BERZELIUS, Ann. de Chim. LXXXII. 14.

Alaun: VAUQUELIN, Ann. de Chim. XXII. 258. — CHAPTAL, Ann. de Chim. XXII. 280. — BERZELIUS, Ann. de Chim. LXXXII. 258.

Das Glycium, Yttrium, Thorium und Zirkonium müssen hier übergangen werden, da diese Metalle weder in der Medizin noch in der Pharmacie irgend eine Anwendung finden.

Das Silicium hat nur insofern Interesse für medizische Chemie, als es äufserst häufig in der Natur vorkömmt, eine sehr ausgedehnte technische Anwendung besitzt und mehrere pharmaceutische Präparate verunreinigt. Ich darf daher dieses Metall nur kurz abhandeln.

Silicium.

Kiesel.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Berzelius schied zuerst im Jahre 1824 das Silicium isolirt ab. — Dieses Metall ist nächst dem Alumium und Calcium das am häufigsten in der Natur verbreitete. Man findet es als reines Siliciumoxyd, oder reine Kieselerde, im Quarz und als Kieselerde-Hydrat, im Opal, Hyalith, Kieselsinter u. s. w.; in ungeheurer Menge in einer sehr grofsen Zahl von kieselsauren Salzen. — Ich übergehe die Bereitung des nicht offizinellen Siliciums und beschränke mich blofs auf dessen

Eigenschaften. — Das Silicium ist dunkelbraun, ohne Metallglanz, pulvrig, geruch- und geschmaklos. Es leitet (als Pulver) nicht die Electricität und schmilzt nicht in der heftigsten Hitze. Es oxydirt sich nicht an der Luft, selbst bei erhöhter Temperatur. Salpetersäure sogar verwandelt es nicht in Siliciumoxyd. Wenn man es aber mit salpetersaurem Kali glüht, wird es zu Oxyd. — Es verbrennt in Chlorgas und in Schwefeldampf zu Chlor und Schwefelsilicium.

Sein Misch. Gew. beträgt: 27,7478.

Silicium-Oxyd.

Kieselerde. Kieselsäure.

Bereitung. — Dieser Körper, welchen Pott 1747 zuerst als eigenthümlich unterschied, findet sich in der Natur sehr häufig chemisch rein im Quarz (Bergkrystall). Es ist daher nicht nöthig ihn besonders künstlich darzustellen. — Soll die Kieselerde als Hydrat erhalten werden, so glüht man 1 Theil Quarz mit 3 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel, wodurch sich unter Entwiklung von Kohlensäure kieselsaures Kali oder Natron bildet. Der Rükstand wird in heifsem Wasser gelöst (Kieselfeuchtigkeit)

und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es bildet sich Chlorkalium oder Natrium und das Kieselerde-Hydrat fällt sich als gallertartige Masse. Man wascht diese aus und troknet sie.

Eigenschaften. — Die in der Natur vorkommende Kieselerde krystallisirt in farblosen, durchsichtigen sechsseitigen Säulen mit sechsseitigen Pyramiden zugespitzt. Künstlich dargestellt bildet sie ein weifses rauh und sandig anzufühlendes Pulver. Sie ist sehr hart, rizt Glas und giebt am Stahle Funken. Ihr spez. Gew. beträgt 2,66 nach Kirwan. Die Kieselerde ist vollkommen luftbeständig, und feuerbeständig in der Hitze der Schmelzöfen; vor dem Knallgebläse aber schmilzt sie zu einer Glasperle. — In Wasser ist die Kieselerde absolut unlöslich. Sie löst sich auch in keiner Säure, ausgenommen in Flufssäure, womit sie Fluor-Silicium bildet. Hingegen in Aetzkali und Aetznatron ist die Kieselerde auflöslich, sowohl wenn sie mit Ueberschufs dieser Oxyde geglüht wird, als wenn man sie mit den Lösungen derselben kocht. Sie bildet überhaupt mit den meisten Basen Salze, wovon sehr viele in der Natur als eigenthümliche Mineralien vorkommen. Der Name Kieselsäure für dieses Oxyd ist daher sehr zwekmäfsig. — Das Kieselerde-Hydrat ist frisch gefällt, eine Gallerte und nach dem Austroknen ein weifses zartes Pulver. Es giebt in der Hitze sein Wasser ab und wird zu reinem Oxyd. In Flufssäure, Kali und Natron löst es sich noch leichter, als die wasserfreie Kieselerde. Das Hydrat löst sich ferner etwas weniges in den meisten übrigen Säuren auf, ohne diese jedoch zu neutralisiren. Selbst in Kohlensäure ist es etwas löslich und durch diese Säure gelöst findet es sich im gemeinen Wasser und in vielen Mineralwassern.

Bestandtheile. — 49,7 Silicium 50,3 Sauerstoff, nach Berzlius. — 1 Misch. Gew. Silicium, 3 Misch. Gew. Sauerstoff = 57,7478.

Die Kieselerde findet technische Anwendung vorzüglich zur Fabrikation des Glases (saures kieselsaures Kali oder Natron)

und zur Bereitung der Thon und der Töpferwaaren. Als Bestandtheil dieser Stoffe und aus den früher erwähnten Rüksichten hat sie daher auch pharmaceutisches Interesse.

Alle übrigen Verbindungen des Siliciums mit nichtmetallischen Elementen und Metallen haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung.

Silicium: Berzelius, Gilb. Annal. XXXVI. 89. und Poggend. Annal. 1. 169.
Kieselerde: Bergmann, Opusc. V. 59. — Berzelius, wie oben.

Dritte Classe.

Metalle der Erze.

(Schwere Metalle.)

Die Metalle der Erze zeichnen sich durch folgende allgemeine Charaktere aus: Ihre Oxyde besitzen keine alkalischen Eigenschaften. Aus ihren Lösungen werden sie von Hydrothionsäure oder Schwefelnatrium als Schwefelmetalle gefällt. Die meisten werden von Cyan-Eisenkalium als Cyan-Salze niedergeschlagen. Es bildet sich nemlich eine unlösliche Verbindung von Cyaneisen mit einem andern Cyanmetall. Aetzkali bewirkt gewöhnlich einen Niederschlag des Oxyd-Hydrats.

In dieser Classe stehen so viele Metalle, dafs es nicht zwekmäfsig wäre, sie ohne weitere Abtheilung zu beschreiben. Es scheint mir am besten, die Metalle der Erze in folgende drei Ordnungen einzutheilen:

1) Metalle der Erze, welche mit Sauerstoff Metallsäuren hervorbringen.

2) Metalle der Erze, welche nur basische für sich nicht reduzirbare Oxyde bilden.

3) Metalle der Erze, welche für sich reduzirbare Oxyde erzeugen.

I. Metalle der Erze, welche mit Sauerstoff Metallsäuren bilden.

Die Metalle dieser Ordnung sind: das Arsenik, Antimon, Mangan, Chrom, Titan, Tantal, Wolfram und Molybdän. — Die vier ersten liefern offizinelle Präparate, die übrigen nicht. Das Antimon, Mangan, Chrom und Molybdän bilden durch ihre Verbindungen mit Sauerstoff aufser den Metallsäuren noch basische Oxyde. Das Arsenik, Titan, Tantal und Wolfram können mit Sauerstoff nur Säuren, oder nebst diesen nur indifferente Verbindungen hervorbringen.

Arsenik.

Fliegenstein. Fliegengift. Scherbenkobold. — *Arsenicum. Cobaltum crystallisatum.*

Geschichte. — Die Alten kannten zwar das metallische Arsenik noch nicht, aber das Schwefel-Arsenik, welches sie als Mahlerfarbe gebrauchten. Erst im Jahre 1733 bewies Brandt, dafs das Arsenik ein eigenthümliches Metall sei. In neueren Zeiten beschäftigten sich vorzüglich mit der Untersuchung der Verbindungen desselben: Bergmann, Scheele, Proust, Bucholz und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Das Arsenik ist häufig verbreitet in der Natur, und zwar in folgenden Zuständen: Als gediegenes, metallisches Arsenik; als arsenichte Säure, in der Arsenik-Blüthe; als Arseniksäure in mehreren Salzen derselben, z. B. im arseniksauren Kalk (Pharmakolith), arseniksauren Kobaltoxyd (Kobaltblüthe), arseniksauren Eisenoxyd (Würfelerz und Eisenrinter), arseniksauren Kupferoxyd (Linsenerz, Olivenerz, Kupferglimmer u. s. w.), im arseniksauren Nikeloxyd und Bleioxyd. Ferner findet sich das Arsenik als einfach und anderthalb Schwefelarsenik, im Realgar und Operment, und in einigen komplizirtern Schwe-

felmetallen. Endlich in mehreren Legirungen mit Eisen, Antimon, Kobalt, Nikel und Silber.

Bereitung. — Die Darstellung des metallischen Arseniks geschieht immer im Grofsen. Es wird indessen nie durch besondere Operationen abgeschieden, sondern als Nebenprodukt bei mehreren Prozessen, z. B. dem Rösten der arsenikhaltigen Kobalterze gewonnen. Man erhält bei dieser Operation zu gleicher Zeit metallisches Arsenik und arsenichte Säure, so dafs ich die Bereitung dieser beiden Stoffe mit einander beschreiben kann. — In den Kobalterzen ist das Arsenik mit mehreren Metallen legirt. Erhitzt man diese Legirungen an der Luft, so verflüchtigt sich theils metallisches Arsenik, theils, indem eine gröfsere Menge des Metalls Sauerstoff aus der Luft absorbirt, arsenichte Säure. Die Röstung der Erze wird auf Herden vorgenommen, die mit langen Rauchfängen (Giftfängen) versehen sind. Die flüchtigere arsenichte Säure legt sich am obern Theil des Schornsteins an, das metallische Arsenik bildet die untere Schichte. Man trennt die beiden Körper mechanisch und reinigt das metallische Arsenik durch eine wiederholte Sublimation in Retorten von Gufseisen, wobei die arsenichte Säure und etwas Schwefelarsenik, als flüchtiger, zuerst übergehen. — Man gewinnt ferner das Arsenik durch Sublimation des Arsenikkieses. Dieser Körper ist eine Verbindung von doppelt Schwefeleisen mit Arsenikeisen. Bei der Erhitzung verflüchtigt sich das metallische Arsenik und Schwefeleisen, mit gröfserm Eisengehalt, bleibt zurük.

Eigenschaften. — Das Arsenik kömmt im Handel in Form von Kuchen vor, die auf der äufseren Seite glatt sind und innen aus einer Menge blättriger Krystalle bestehen. Es kann auch in Octaedern und Tetraedern krystallisiren. Seine Farbe ist ein stark glänzendes metallisches grau; es hat in der Kälte weder Geruch noch Geschmak. Das Arsenik ist spröde, und von spez. Gew. 8,31 nach Bergmann. Bei 180° C. verflüchtigt sich dieses Metall in weifsen Dämpfen, welche einen ziemlich charakteristischen, Knoblauch

ähnlichen Geruch verbreiten. Wenn man ein Körnchen Arsenik auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so dampft es auch in der Kälte noch einige Zeit fort unter Entwiklung des Knoblauch-Geruchs. Das Arsenik schmilzt nicht; es verdampft bevor es in Flufs kömmt. An der Luft verliert es seinen Glanz und bedekt sich allmählig mit einem grauschwarzen Pulver, Gemeng von fein zertheiltem metallischen Arsenik mit arsenichter Säure, das sogen. Arsenik-Suboxyd einiger Chemiker. — Wird das Arsenik mit Salpetersäure gekocht, so dafs dieselbe nicht in grofsem Ueberschufs ist, so oxydirt es sich zu arsenichter Säure, mit etwas Arseniksäure. Die Lösung der arsenichten Säure in heifsem Wasser zeigt dann mit den unten anzuführenden Stoffen charakterische Reactionen, durch welche vollends aufser Zweifel gesetzt wird, dafs das untersuchte Metall Arsenik sei.

Das Misch. Gew. des Arseniks beträgt: 47,0042.

Man wendet dieses Metall weder in der Medizin noch in der Pharmacie an; demungeachtet aber ist eine genaue Kenntnifs seiner Eigenschaften nothwendig, weil nicht selten Vergiftungen mit demselben vorkommen.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Das Arsenik vereinigt sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen. Seine beiden Oxyde sind saurer Natur und enthalten 1 ½ und 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff.

Arsenichte Säure. *)

Arsenikoxyd. Weifser Arsenik. Arsenikblumen. Rattengift. Giftmehl. Hüttenrauch. — *Acidum arsenicosum. Arsenicum oxydatum album. Arsenicum album. Flores arsenici.*

---

*) Um Verwechslungen mit dem Namen Arseniksäure zu vermeiden, gebrauche ich statt arseniger Säure die weniger sprachrichtige Benennung arsenichte Säure.

Das natürliche Vorkommen und die Bereitung dieses Körpers sind schon erwähnt worden. Die Chemiker, welche am meisten zur nähern Kenntnifs desselben beitrugen, sind vorzüglich Klaproth, Bucholz, Guibourt und Berzelius.

Eigenschaften. — Die arsenichte Säure ist eine feste weifse, glasglänzende Masse oder ein weifses Pulver, ohne Geruch und von widerlich zusammenziehendem etwas süfslichem Geschmak. Ihr spez. Gew. beträgt im dichtesten Zustande 5,0. — Wenn sie plötzlich sehr stark erhitzt wird, schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase, welches an der Luft wieder die Undurchsichtigkeit der gewöhnlichen arsenichten Säure erhält. Sie verflüchtigt sich unter 180° in weifsen geruchlosen Dämpfen. Wenn man sie aber auf glühende Kohlen wirft, bildet sie Dämpfe von Knoblauch-Geruch, indem die Kohle metallisches Arsenik reduzirt. Mit Kohlenpulver gemengt und in einer Glasröhre erhitzt, verwandelt sich die arsenichte Säure in metallisches Arsenik, welches sich etwas oberhalb des Gemengs als ein dunkelgrauer, glänzender Metallring sublimirt. — Ueber die Löslichkeit der arsenichten Säuren in Wasser variren die Angaben der Chemiker sehr; ich beschränke mich darauf die Resultate der neuesten Versuche von Guibourt zu erwähnen. Ein Theil gewöhnliche, weifse, undurchsichtige Säure löst sich nach Guibourt bei 10° C. in 33,52 Theilen Wasser auf, und in 7,72 kochendem Wasser. Die farblose, Lakmus schwach röthende Flüssigkeit zeigt folgendes Verhalten gegen die Reagentien: Wäfsrige Hydrothionsäure färbt sie dunkel citronengelb, Schwefelarsenik, ohne einen Niederschlag zu bilden. Setzt man zu der Lösung der arsenichten Säure noch eine freie Säure, z. B. Salzsäure und dann Hydrothionsäure, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von Schwefelarsenik. — Hydrothionsaures Gas bewirkt den gelben Niederschlag ohne vorherigen Säure-Zusatz. — Schwefelnatrium zeigt direkt keine Reaction; bei Zusatz von freier Säure, z. B. Salzsäure, fällt sich aber sogleich Schwefelarsenik. — Der Nie-

derschlag von Schwefelarsenik hat das charakteristische, daſs er sich sehr leicht in Ammoniak auflöst. — Cyan-Eisen-Kalium und Aetzkali bringen keine Veränderungen in den Lösungen der arsenichten Säure hervor. — Kupferammoniak oder schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (mit Ueberschuſs von Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd) schlagen die arsenichte Säure lichtgrün nieder, arsenichtsaures Kupferoxyd, das sogenannte Scheelgrün des Handels. — Salpetersaures Silber bewirkt für sich keine Veränderung in den Lösungen dieser Säure; mischt man aber nach dem Zusatz des salpetersauren Silbers noch einige Tropfen stark verdünntes Ammoniak bei, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von arsenichtsaurem Silber, sehr leicht löslich in Ueberschuſs von Ammoniak. Man muſs daher bei der Reaction auf sehr kleine Mengen von arsenichter Säure mit dem Zusatz des Ammoniaks äuſserst vorsichtig sein. — Kalkwasser bildet mit arsenichter Säure einen weiſsen Niederschlag von arsenichtsaurem Kalk. (Einige andere Reagentien, welche noch vorgeschlagen wurden, haben entweder keinen, oder nur einen sehr untergeordneten Werth).

Bestandtheile. — 75,782 Arsenik, 24,218 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Arsenik, 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff = 62,0084.

Anwendung. — Die arsenichte Säure findet medizinische Anwendung besonders äuſserlich gegen alte hartnäkige Geschwüre, namentlich Krebsgeschwüre. Weniger zwekmäſsig gebraucht man sie innerlich gegen Wechselfieber. — Diese Säure ist ferner für medizinische Chemie von der gröſsten Wichtigkeit, weil sie unter allen Giften bei weitem am häufigsten zu Vergiftungen Anlaſs giebt. Ich werde über diesen Gegenstand ausführlich im 2ten Bande, in der gerichtlichen Chemie, sprechen.

Zur innerlichen Anwendung der arsenichten Säure wird sie in Verbindung mit Kali gebracht und als arsenichtsaures Kali benützt. Die preuſs. Pharmacopoe giebt zur

Darstellung dieses Präparates, welches unter dem Namen *Solutio arsenicalis s. Solutio Fowleri* in den Offizinen vorkömmt, folgende Vorschrift: arsenichte Säure und reines kohlensaures Kali (Weinsteinsalz) von jedem 64 Grane löst man in 8 Unzen destillirtem, kochendem Wasser auf, mischt dann zu der Flüssigkeit ½ Unze zusammengesetzten Angelikaspiritus und endlich soviel destillirtes Wasser, dafs das Gewicht des Ganzen 12 Unzen beträgt. — Anderthalb Drachmen dieser Lösung enthalten einen Gran arsenichte Säure.

Arsenik-Säure.

Bereitung. — Man erhält diese von Scheele 1775 entdekte Säure durch Kochen von 4 Theilen arsenichter Säure mit einem Gemisch von 12 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Salzsäure, Eindampfen der Flüssigkeit zur Trokne und sehr schwache Glühung des Rükstandes.

Eigenschaften. — Frisch geschmolzen ist die Arseniksäure eine durchsichtige glasartige Masse von spez. Gew. 3,39 ohne Geruch und von sehr saurem ätzendem Geschmak. In der Rothglühhitze zerfällt sie in Sauerstoff und arsenichte Säure. Sie zerfliefst an der Luft und löst sich in 6 Theilen kaltem und 2 kochendem Wasser. — Wäfsrige Hydrothionsäure bewirkt in dieser Lösung erst nach einiger Zeit einen hellgelben Niederschlag von dritthalb Schwefelarsenik. Hydrothionsaures Gas fällt sogleich gelb. Kalkwasser bewirkt einen weifsen Niederschlag von arseniksaurem Kalk. Salpetersaures Silber bringt nach Zusatz von wenig Ammoniak einen schmutzig rothbraunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd hervor, löslich in Ueberschufs von Ammoniak.

Bestandtheile. — 65,283 Arsenik, 34,717 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Arsenik, 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff = 72,0042.

Die Arseniksäure hat keine Anwendung in der Medizin. Sie ist aber auch hier von Interesse als eines der heftigsten Gifte, und weil durch ihre Charaktere bisweilen die Vergiftung mit Arsenik erkannt wird.

Mit dem Wasserstoff bildet das Arsenik zwei Verbindungen: das Wasserstoff-Arsenik und das Arsenik-Wasserstoffgas; keine derselben ist offizinell. — Mit dem Stikstoff hat man dieses Metall nicht vereinigt. — Seine Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen werden weder medizinisch noch pharmaceutisch angewandt.

Mit dem Schwefel bildet das Arsenik drei Verbindungen: einfach, anderthalb und dritthalb Schwefelarsenik. Von diesen Verbindungen kommen die erste und zweite als Handelsartikel in den Apotheken vor; eine medizinische Anwendung haben sie nicht. Ich will daher nur ihre Hauptcharaktere kurz erwähnen.

Das einfach Schwefelarsenik (Realgar. Rubinschwefel. Sandarach.) ist eine feste glasglänzende mehr oder weniger hell oder dunkelrothbraune Masse, ohne Geruch und Geschmak, luftbeständig und bei erhöhter Temperatur flüchtig. Das einfach Schwefelarsenik ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Kali, Natron und Ammoniak. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet es arsenichte Säure und Arseniksäure unter Abscheidung von Schwefel. — Diese Verbindung enthält 1 Misch. Gew. Arsenik und 1 Misch. Schwefel.

Das anderthalb Schwefelarsenik (Rauschgelb. Operment. Auripigment.) bildet eine feste citronengelbe, bisweilen metallisch glänzende Masse, geruch- und geschmaklos, luftbeständig, flüchtig bei erhöhter Temperatur. Seine übrigen Charaktere sind die des einfach Schwefelarseniks, mit dem Unterschiede, dafs der frisch gefällte sich in reinem, Säure freiem Wasser etwas auflöst. Die Bestandtheile dieses Schwefelmetalls sind: 1 Misch. Gew. Arsenik, 1 ½ Misch. Gew. Schwefel. — (Der im Grofsen technisch dargestellte gelbe Schwefelarsenik enthält immer freie arsenichte Säure.)

Mit dem Kohlenstoff und Bor ist das Arsenik nicht vereinigt worden.

Legirungen.

Mit Kalium, Natrium, Antimon, Eisen, Zink, Zinn, Kobalt, Nikel, Kupfer, Blei, Queksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium.

Arsenik: Brandt, Acta liter. et scient. Suec. III. 1733. — Bergmann: Opusc. II. 272. — Guibourt, Journ. de Chim. médic. II. 55.

Arsenichte Säure: Klaproth, Schweigg. Journ. VI. 231. — Bucholz, Schweigg. Journ. VII. 387. — Guibourt, wie oben; Berzelius, Ann. de Chim. et de Phys. V. 179. und XI. 225.

Arseniksäure: Scheele, Opusc. II. 28. — Berzelius, wie oben.

Antimon.

Spiefsglanz. Spiefsglas. — *Antimonium. Stibium.*

Geschichte. — Dieses Metall wurde zuerst gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts von dem Alchimisten Basilius Valentinus beschrieben. In neuern Zeiten beschäftigten sich besonders mit Untersuchungen über die Antimon-Verbindungen: Thenard, Proust, Berzelius und H. Rose.

Natürliches Vorkommen. — Das Antimon findet sich im gediegenen Zustande selten in der Natur; auch als antimonige Säure, Antimonblüthe, kömmt es sehr selten vor, und als Antimonsäure, Antimonocher, ebenfalls ziemlich selten, und mehr durch secundäre Bildung durch Oxydation an der Luft. Häufig aber findet es sich als anderthalb Schwefelantimon, im Grauspiefsglanzerz. Endlich sind noch erwähnenswerthe natürlich vorkommende Verbindungen des Antimons: das Schwefelantimon mit Antimonoxyd, Rothspiefsglanzerz; das Schwefelantimon mit Schwefelarsenik und Schwefelnikel, Nikelspiefsglanzerz; dann das Antimonarsenik und Antimonsilber.

Bereitung. — Die Darstellung des metallischen Anti-

mons geschieht immer aus dem Schwefelantimon, und zwar am zwekmäfsigsten nach folgenden Methoden:

1) Ein Gemeng von 3 Theilen Schwefelantimon, 2 Theilen Weinstein und 1 Theil Salpeter wird in einem glühenden Tiegel durch schnelles Eintragen in getheilten Portionen verpufft. Nach dem Erkalten findet sich das metallische Antimon am Grunde des Tiegels und wird mechanisch von der Schlacke getrennt. Das so erhaltene Metall ist gewöhnlich mit noch etwas unzersetztem Schwefelantimon gemengt. Um es davon zu befreien, glüht man es neuerdings mit etwas kohlensaurem Kali.

Theorie. — Das salpetersaure Kali wird zersetzt. Der Sauerstoff der Salpetersäure bildet mit dem Schwefel des Schwefelantimons Schwefelsäure, welche mit dem Kali sich zu schwefelsaurem Kali vereinigt. Das metallische Antimon wird frei. Eine kleine Menge desselben wird aber durch einen andern Antheil Sauerstoff der zersetzten Salpetersäure in Antimonoxyd verwandelt. Während diesen Oxydationen erzeugt der Weinstein, nach schon bekannter Theorie, ein Gemeng von kohlensaurem Kali und Kohle. Diese Kohle reduzirt das neugebildete Antimonoxyd, und das kohlensaure Kali befördert die Schmelzung der Masse, also auch die Reduction des Metalls; zugleich wirkt es auf das Schwefelantimon und bildet, wie bei der später anzuführenden Bereitung des Kermes, Schwefelkalium und Antimonoxyd, welches letztere dann von der Kohle reduzirt wird. In der Schlake findet sich, indem ein Antheil Schwefelantimon der Zersetzung entgieng, Schwefelantimon-Schwefelkalium; man kann sie daher nach dem Auflösen und Filtriren auf Kermes benützen, wie es später angegeben werden wird.

2) Die zweite Methode das gediegene Antimon zu gewinnen, besteht darin, dafs man Schwefelantimon mit metallischem Eisen glüht, wodurch sich Schwefeleisen bildet und Antimon frei wird. Zu diesem Zweke erhitzt man Eisenfeile im Tiegel bis zum Weifsglühen, mischt dann ihr doppeltes Gewicht gepulvertes Schwefelantimon zu, und hält die Masse noch einige Zeit im Flufs. Das so erhaltene Antimon

enthält noch Eisen und wurde von den ältern Chemikern *Regulus antimonii martialis* genannt. Man entfernt diese Beimischung, dann etwas Schwefelantimon und eine Spur von Arsenik nach Berzelius am besten dadurch, dafs man das Metall mit der Hälfte, höchstens mit gleichen Theilen Antimonoxyd zusammenschmilzt. Der Sauerstoff dieses Oxyds vereinigt sich mit dem Eisen, Schwefel und Arsenik, und das metallische Antimon bleibt im reinen Zustande zurük.

Eigenschaften. — Das Antimon ist zinnweifs, oder wenn es ganz rein ist, silberweifs, von starkem Metallglanz, spröd, brüchig und von blättriger Textur. Wenn man es im geschmolzenen Zustande in einen Giefspukel ausgiefst, so zeigt es nach dem Erkalten auf seiner Oberfläche eine strahlige, von gemeinschaftlichem Mittelpunkte auslaufende, sternförmige Krystallisation. (*Regulus antimonii stellatus* der Alten). Durch langsames Erkalten und Abgiefsen der obern noch flüssigen Masse krystallisirt es in Octaedern und Dodecaedern. Sein spez. Gew. beträgt 6,728 nach Böckmann. Das Antimon schmilzt unter der Rothglühhitze, nach Dalton bei 432° C., nach Guyton-Morveau bei 513°. Für sich allein erhitzt verflüchtigt es sich nur in der heftigsten Weifsglühhitze; wenn man es aber mit Stoffen glüht, welche Gase oder Dämpfe liefern, so verdampft es in diesen bei weit niedrigerer Temperatur. In der Kälte oxydirt es sich nicht an trokner Luft und nur wenig an feuchter. Wenn es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt wird, so verbrennt es unter Bildung von Antimonoxyd, welches man in glänzenden Nadeln sublimirt erhalten kann. (*Flores antimonii argentei.*) Wenn man metallisches Antimon bis zum starken Glühen erhitzt und dann auf den Boden ausgiefst, so vertheilt es sich nach allen Richtungen in eine Menge glühender Kügelchen, welche dichte weifse Dämpfe von Antimonoxyd bilden. — Das Antimon löst sich am besten in Königswasser auf, und die Lösung von Chlor-Antimon hat die Charactere der Antimonoxyd-Salze.

Das Misch. Gew. dieses Metalls beträgt: 80,6452.

Anwendung. — Man wendet das metallische Antimon

nur noch pharmaceutisch an zur Darstellung einiger Antimonverbindungen. Seine medizinische Anwendung in Form der *Pocula emetica* und der *Pillulae emeticae aeternae* ist jetzt mit Recht obsolet geworden.

Verunreinigungen. — Das Antimon des Handels ist fast immer mit einigen fremden Metallen verunreinigt. Die wichtigste dieser Verunreinigungen ist die mit Arsenik, worauf Serullas besonders aufmerksam machte. Die Menge des Arseniks ist indessen nach Serullas nur sehr unbedeutend, sie beträgt höchstens $^2/_{100}$. Man erkennt die Gegenwart dieses Metalls am leichtesten durch Glühen des Antimons am Löthrohr auf Kohle, wobei sich der Knoblauchgeruch des Arseniks zeigt. Ein sehr unbedeutender Arsenikgehalt macht das Antimon nicht untauglich zur medizinischen Anwendung. Mehrere Präparate, namentlich *Sulphur auratum* und *Kermes* enthalten nemlich dann nur so wenig Arsenik, dafs dieser bei der medizinischen Anwendung ohne Nachtheil ist; andere Präparate aber bleiben arsenikfrei, z. B. Antimonoxyd, Chlorantimon und Brechweinstein (?). — Die Verunreinigung des Antimons mit Kalium, durch Reduction aus der Weinsteinkohle, ist ziemlich gleichgültig, und wird dadurch erkannt, dafs die Legirung das Wasser zersetzt, Wasserstoffgas frei macht und Kali bildet. Ebenso unbedeutend sind die Verunreinigungen mit kleinen Quantitäten von Eisen, Kupfer oder Blei, welche durch Behandeln des Metalls mit Salpetersäure und Reaction auf die neutralisirte Lösung ausgemittelt werden. Alle diese fremden Beimischungen lassen sich nach der oben angegebenen Methode von Berzelius entfernen.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Antimon in drei Verhältnissen zu Antimonoxyd, antimoniger Säure

und Antimonsäure. Die Progression des Sauerstoffs bei diesen Verbindungsstufen ist: 1 ½. 2. 2 ½.

Antimonoxyd.

Antimonoxydul. — *Stibium s. Antimonium oxydatum s. oxydulatum.*

Bereitung. — Dreifach Chlorantimon (*Buttyrum antimonii*) wird so lange mit Wasser versetzt, als sich noch ein weifser Niederschlag von Antimonoxyd-Chlorantimon (Algaroth-Pulver) bildet. Man wascht diesen mit Wasser aus und erwärmt ihn gelinde oder kocht ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Es bildet sich unter Entwiklung von Kohlensäure Chlor-Kalium; der Sauerstoff des Kalis vereinigt sich also mit dem Antimon des Chlorantimons zu Antimonoxyd, welches mit dem schon in dem Algaroth-Pulver enthaltenen Oxyde zurükbleibt. Der Rükstand wird ausgewaschen, und getroknet.

Die preufsische Pharm. giebt zur Darstellung des Antimonoxyds folgende Vorschrift: 4 Unzen metallisches Antimon werden mit einer Mischung von 8 Unzen Salpetersäure und 32 Unzen destillirtem Wasser so lange digerirt, als sich noch Dämpfe von salpetriger Säure entwikeln. Man giefst die Flüssigkeit von dem Bodensatz von Antimonoxyd mit etwas antimoniger Säure ab, wascht diesen aus und kocht ihn hierauf mit einer Lösung von ½ Unze kohlensaurem Natron in der hinreichenden Menge Wassers eine halbe Stunde lang, wodurch die antimonige Säure gelöst wird. Der nichtgelöste Rükstand wird sorgfältig ausgewaschen und getroknet. Er ist ein schmutzig weifses Pulver, welches die preufs. Pharm. mit der Benennung *Stibium oxydatum griseum* bezeichnet.

Eigenschaften. — Gelblichweifses Pulver, geruch- und geschmaklos, luftbeständig, in der Rothglühhitze schmelzbar, bei heftigem Glühen flüchtig und sich wieder in weifsen glänzenden Nadeln sublimirend. Das Antimonoxyd

löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Salzsäure zu einer Flüssigkeit, welche die Reactionen der Antimonoxyd-Salze zeigt. Mit den Alkalien verbindet es sich analog einer Säure.

Bestandtheile. — 84,317 Antimon, 15,683 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Antimon, 1 $\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Sauerstoff = 95,6452.

Anwendung. — Das Antimonoxyd findet zwar im isolirten Zustande keine directe medizinische Anwendung, weil es zu heftig brechenerregend wirkt; eine sehr wichtige aber als Hauptbestandtheil des weinsteinsauren Antimonoxyd-Kalis, des sogenannten Brechweinsteins. — Pharmaceutisch gebraucht man es zur Darstellung des reinen Brechweinsteins und als Bestandtheil der sogleich anzuführenden Gemenge.

Man wendet in den Offizinen zu pharmaceutischen Zweken zwei Präparate an, welche freies Antimonoxyd als Hauptbestandtheil enthalten. Es scheint mir darum am zwekmäſsigsten, dieselben gleich nach dem Antimonoxyd abzuhandeln. Diese Präparate haben mit Recht ihre alten Trivialnamen *Crocus metallorum* und *Vitrum antimonii* beibehalten, weil die systematischen Benennungen viel zu lang wären.

Spieſsglanz-Safran. — *Crocus metallorum. Crocus antimonii. Stibium oxydulatum fuscum.* — Zur Darstellung dieses Präparates wird ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefelantimon und salpetersaurem Kali, beide Stoffe fein gepulvert, auf einer Eisenplatte durch eine glühende Kohle entzündet. Die Masse verbrennt lebhaft unter Bildung weiſser Dämpfe von Antimonoxyd, und es bleibt ein brauner Rückstand, der ein Gemeng ist von freiem Antimonoxyd, unzersetztem Schwefelantimon, welches durch feine Zertheilung eine braune Farbe erhielt, Antimonoxyd-Kali, schwefelsaurem Kali, freiem Aetzkali und Schwefelantimon-Schwefelkalium, abgesehen von zufälligen Verunreinigungen. Dieser Rükstand wurde ehemals besonders in den Offizinen aufbewahrt unter der Benennung *Hepar antimonii siccum.* Um aus demselben den *Crocus metallorum* zu bereiten, pulvert man die Masse und wascht sie so lange mit kochendem Wasser

aus, als die Flüssigkeit noch salpetersauren Baryt trübt. Das Wasser löst das schwefelsaure Kali, das freie Kali und das Schwefelantimon-Kalium, wirkt aber nicht auf das Antimonoxyd und das Schwefelantimon, und nur wenig auf das Antimonoxyd-Kali. Diese Stoffe bilden also nach dem Auswaschen den *Crocus*. Aus dem Abwasch-Wasser setzt sich beim Erkalten *Kermes* ab, und durch Schwefelsäure kann aus der Flüssigkeit noch *Sulphur auratum* gefällt werden.

Theorie. — Bei der Verbrennung des Gemengs von gleichen Theilen Schwefelantimon und salpetersaurem Kali wird die Salpetersäure zersetzt. Ihr Sauerstoff vereinigt sich theils mit dem Schwefel des Schwefelantimons zu Schwefelsäure, welche mit einem Antheil Kali des Salpeters schwefelsaures Kali bildet, theils mit dem Antimon zu Antimonoxyd. Eine gewisse Menge Schwefelantimon entgeht dieser Wirkung, und ein Theil Kali des zersetzten salpetersauren Kalis bleibt isolirt zurük, weil die Menge der neugebildeten Schwefelsäure zur vollständigen Neutralisirung nicht hinreichend ist. Ein Antheil dieses Kalis vereinigt sich mit etwas Antimonoxyd und ein anderer bildet endlich durch Wirkung auf eine kleine Menge Schwefelantimon ein Schwefelsalz, Schwefelantimon-Schwefelkalium, nach der später beim *Kermes* anzuführenden Theorie. Bei dem Schwefelantimon wird auch die Erklärung der Fällung von *Kermes* und *Sulphur auratum* aus dem Abwaschwasser gegeben werden.

Eigenschaften und Bestandtheile. — Der *Crocus metallorum* ist ein braunes, geruch- und geschmakloses Pulver, luftbeständig und unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure behandelt entwikelt er Hydrothionsäure unter Bildung von Chlorantimon. Nach Berzelius und H. Rose ist dieses Präparat eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Antimonoxyd mit 2 Misch. Gew. Schwefelantimon, welcher veränderliche Quantitäten von Antimonoxyd-Kali, beigemengt sind.

Anwendung. — Man gebraucht den *Crocus metallorum* nicht als Arzneimittel, aber pharmaceutisch hat er eine wichtige Anwendung zur Bereitung von Chlorantimon und Brechweinstein.

Antimonglas. — *Vitrum antimonii. Stibium oxydulatum vitrificatum.* — Die sogenannte Spiefsglanzasche (*cinis antimonii*), der Rükstand der Röstung des Schwefelantimons ist das Material, aus welchem das Spiefsglanzglas gewonnen wird. Diese Antimonasche besteht nach Berzelius vorzüglich aus antimoniger Säure, etwas Antimonoxyd und Schwefelantimon in veränderlichen Quantitäten. Man wählt eine Antimonasche, welche nicht vollständig geröstet wurde, und darum noch ziemlich viel Oxyd enthält, erhitzt sie im Tiegel bis zum Schmelzen und giefst die Masse auf eine Steinplatte aus. — Bei dieser Operation wird die antimonige Säure durch das Schwefelantimon gröfstentheils desoxydirt. Ein Antheil Sauerstoff derselben erzeugt mit dem Schwefel schweflige Säure und mit dem Antimon Antimonoxyd, und dadurch wird die antimonige Säure selbst zu Antimonoxyd. Dieses bildet dann mit noch etwas unzersetzt gebliebenem, fein zertheiltem Schwefelantimon (und einigen zufälligen Beimengungen) das Antimonglas.

Eigenschaften und Bestandtheile. — Braunrothe, glasglänzende und klingende Masse, ohne Geruch und Geschmak; unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure unter Bildung von Chlorantimon und Ausscheidung von wenig Schwefelwasserstoffgas. Nach Soubeiran enthält dieses Präparat 50 Theile Antimonoxyd und 1 Theil Schwefelantimon. Die Bestandtheile müssen aber nothwendig variren.

Anwendung. — Man wendet das Antimonglas nicht in der Medizin an, pharmaceutisch aber zur Bereitung des Chlorantimons und des Brechweinsteins. Bei uns wird dieses Gemeng viel seltener gebraucht als der *Crocus metallorum.*

Antimonige Säure.

Diese Oxydationsstufe ist nicht offizinell; ich begnüge mich daher von derselben zu bemerken, dafs sie sich beim Erhitzen von Schwefelantimon an der Luft bildet, dafs sie nach Berzelius in dem fast obsoleten *Antimonium diaphoreticum* vorkömmt, und aus 1 Misch. Gew. Antimon und 2 Misch. Gew. Sauerstoff besteht.

Antimonsäure.

Auch diese Antimonverbindung wird nicht in reinem Zustande, sondern nur als saures antimonsaures Kali medizinisch angewandt. Mit Uebergehung der Bereitung beschränke ich mich daher auf die Angabe der Hauptcharactere der Antimonsäure.

Eigenschaften. — Hellgelbes, geruch- und geschmakloses Pulver, ohne Wirkung auf Lakmus, unlöslich in Wasser, aber damit ein weifses Hydrat (*Materia perlata* der Alten) bildend; unlöslich in Sauerstoffsäuren, aber löslich in Kali und Natron.

Bestandtheile. — 76,34 Antimon 23,66 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Antimon, 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff.

Diese Säure wird jetzt nur noch sehr selten in der folgenden Verbindung medizinisch angewandt.

Saures antimonsaures Kali. — *Kali antimonicum acidum. Stibium oxydatum album ablutum. Antimonium diaphoreticum ablutum.*

Bereitung. — Ein Gemeng von 4 Theilen Schwefelantimon und 10 Theilen salpetersaurem Kali wird nach und nach in einen glühenden Tiegel eingetragen, und wenn die lebhafte Verbrennung beendigt ist, noch ungefähr ½ Stunde lang im Flufs erhalten. Der Rükstand, das sogen. *Antimonium diaphoreticum non ablutum* der Offizinen, ist ein Gemeng von saurem antimonsaurem Kali, schwefelsaurem Kali und etwas freiem Kali; dann enthält er gewöhnlich noch Eisenoxyd, welches die Masse gelb färbt. Die Theorie der Bildung dieser Produkte ist im Wesentlichen dieselbe, wie jene der Darstellung des *Crocus metallorum.* Es erzeugt sich hier nicht Antimonoxyd, sondern Antimonsäure, weil die Menge des Salpeters viel beträchtlicher ist, also auch viel mehr Sauerstoff sich mit dem Antimon verbinden kann. — Das Gemeng wird gepulvert und so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, als dieses noch mit salpetersaurem Baryt eine Reaction auf

Schwefelsäure zeigt. Der Rükstand auf dem Filter ist das saure antimonsaure Kali.

Weifses, geruch- und geschmakloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Aetzkali. — Nach Berzelius enthält dieses Präparat neben saurem antimonsaurem etwas antimonigsaures Kali. — Es wird kaum mehr, als gelindes Reizmittel des Nervensystems gebraucht.

Mit dem Wasserstoff und Stikstoff ist das Antimon nicht vereinigt worden.

Mit dem Chlor verbindet sich dieses Metall in drei Verhältnissen, welche den Oxydationsstufen des Antimons entsprechen, mit der gewöhnlichen Modification, dafs die Zahl der Misch. Gew. von Chlor noch so grofs ist, als jene der Misch. Gew. von Sauerstoff. Die Progression des Chlors ist also: 3. 4. 5. — Von diesen Verbindungen ist nur die erste offizinell.

Chlor-Antimon.

Dreifach Chlorantimon. Salzsaures Antimonoxyd. Spiefsglanz-Butter. Spiefsglanz-Oel. — *Antimonium chloratum. Stibium muriaticum oxydulatum. Butyrum s. Oleum antimonii. Causticum antimoniale.*

Geschichte. — Basilius Valentinus scheint diesen Körper zuerst dargestellt zu haben. Mit seiner Bereitung beschäftigten sich besonders Glauber, Becher, Robiquet, Göbel, Brandes und Berzelius. Die genaueste Analyse dieser Verbindung lieferte H. Rose. — Man findet das Chlor-Antimon nicht in der Natur.

Bereitung. — Nach der Methode von Berzelius wird metallisches Antimon in gemeiner Schwefelsäure bei der Siedhitze aufgelöst, das erhaltene schwefelsaure Antimonoxyd zur Trokne eingedampft, hierauf mit 2 Theilen Kochsalz gemengt und in einer Glasretorte mit Vorlage so lange erhitzt, als noch Chlorantimon übergeht. In der Retorte bleibt schwefelsaures Natron zurük. — Die Theorie dieser

Operation ist sehr einfach. Der Sauerstoff des Antimonoxyds vereinigt sich mit dem Natrium des Chlornatriums zu Natron und dieses hierauf mit der Schwefelsäure. Nun sind Chlor aus dem Kochsalz, und Antimon aus dem schwefelsauren Antimonoxyd frei geworden, welche mit einander das Chlorantimon bilden.

Zu medizinischen Zweken bereitet man das Chlorantimon selten nach dieser Methode, sondern nach einem Verfahren, wodurch es tropfbar-flüssig und mit freier Salzäure gemengt erhalten wird. Dieses Chlorantimon ist unter dem Namen *Liquor stibii muriatici* in den Offizinen bekannt. Die zwekmäfsigsten Bereitungsarten dieses offizinellen Präparates sind folgende:

1) Ein Gemeng von 2 Theilen *Crocus metallorum*, mit 6 Theilen verknistertem Kochsalz wird in eine Retorte eingetragen und mit einer Mischung von 4 Theilen gemeiner Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser übergossen. Man legt eine Vorlage an und destillirt bis der Rükstand in der Retorte vollkommen troken ist. — Die Schwefelsäure scheidet unter Wasserzerlegung Salzsäure aus dem Chlornatrium ab und bildet schwefelsaures Natron, welches zurükbleibt. Die Salzsäure giebt ihren Wasserstoff an den Sauerstoff des Antimonoxyds im *Crocus* ab, bildet Wasser, und macht Chlor und Antimon frei, welche das Chlorantimon erzeugen. Ein Antheil Salzsäure wirkt nicht auf das Antimonoxyd, sondern geht mit dem Chlorantimon in die Vorlage über. — Diese Bereitungsart ist die Vorschrift der ältern preufs. Pharmacopoe. — Die neueste preufs. Pharm. giebt folgende Darstellung des offizinellen Chlorantimons:

2) Graues Antimonoxyd der Pharmacopoe (S. 403.), 2 Unzen, werden mit 6 Unzen konzentrirter Salzsäure so lange bei gelinder Wärme gekocht bis 2 Unzen Flüssigkeit verdampft sind. Man filtrirt die Lösung von dem weifsen Bodensatz von Algaroth-Pulver ab und setzt ihr so viel destillirtes Wasser zu, dafs ihr spez. Gew. 1,345 — 1,355 beträgt. — Es ist klar, dafs bei dieser Bildung von Chlorantimon die

Salzsäure ihren Wasserstoff an den Sauerstoff des Antimonoxyds abgiebt, wodurch Chlor und Antimon mit einander in Verbindung treten. — Auch dieses Präparat enthält freie Salzsäure.

Eigenschaften. — Das reine Chlorantimon ist eine feste, weiſse Masse von weicher butterartiger Consistenz, fähig in vierseitigen Säulen zu krystallisiren, von stechendem Geruch und sehr scharfem, ätzendem Geschmak. An der Luft bildet es weiſse Dämpfe, und bei gelindem Erwärmen schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit. — Das offizinelle Chlorantimon ist flüssig (*Liquor stibii muriatici*) von öliger Consistenz, im reinen Zustande farblos, aber gewöhnlich von einem Gehalt an Chloreisen gelbgefärbt. Die Lösung reagirt stark sauer, riecht nach Salzsäure und besitzt einen sehr scharfen Geschmak. — Mit Wasser im geringen Ueberschuſs versetzt bildet das Chlorantimon einen reichlichen weiſsen Niederschlag Antimonoxyd-Chlorantimon (Algarothpulver) und in der Flüssigkeit bleibt salzsaures Chlorantimon (ein Chlorsalz) gelöst. Ein zu groſser Ueberschuſs von Wasser löst den Niederschlag wieder auf. — Es erfolgt also bei diesem Zusatz von Wasser Zersetzung desselben; der Sauerstoff vereinigt sich mit einem Theil Antimon zu Antimonoxyd, welches mit unzerlegtem Chlorantimon als sogen. Algarothpulver zu Boden fällt; der Wasserstoff des Wassers bildet mit Chlor Salzsäure und diese mit einem andern Antheil Chlorantimon das saure Chlorsalz.

Bestandtheile. — 53,27 Antimon, 46,73 Chlor, nach H. Rose. — 1 Misch. Gew. Antimon, 3 Misch. Gew. Chlor.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Präparat nur äuſserlich als kräftiges Aetzmittel. Pharmaceutisch wird es zur Darstellung des Algarothpulvers und daraus des reinen Antimonoxydes angewendet.

Verunreinigungen. — Die gewöhnlichste Verunreinigung des offizinellen *Liquor stibii muriatici* ist die mit dreifach Chloreisen von dem Gehalt des *Crocus metallorum* an Eisenoxyd. Dieses bildet dann analog dem Antimonoxyd bei

der Bereitung des Chlorantimons mit der Salzsäure ein Chlormetall. Die Gegenwart des Chloreisens wird durch die gelbe Farbe des Präparates und die Reagentien auf Eisenoxydsalze erkannt. — Wenn das Chlorantimon durch Auflösen von Antimon in Königswasser bereitet wurde, und das Königswasser zu viel Salpetersäure enthielt, so ist das Präparat mit fünffach Chlorantimon verunreinigt. Man erkennt diese Beimischung nach H. Rose durch folgende Prüfung: Man schlägt das Chlormetall mit Wasser nieder; der Niederschlag wird ausgewaschen, getroknet und über der Weingeistlampe erhitzt. Ist er Algaroth-Pulver, war also das Chlorantimon rein, so schmilzt er und verflüchtigt sich; enthielt er aber Antimonsäure, durch Zersetzung des fünffach Chlorantimons gebildet, so bleibt ein gelbes nicht schmelzbares und nicht flüchtiges Pulver zurük. — Nach den Versuchen von Serullas ist sowohl das Chlorantimon als das hieraus bereitete Algaroth-Pulver arsenikfrei.

Die Verbindungen des Antimons mit Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen sind nicht offizinell. Die Verbindungen dieses Metalls mit Schwefel gehören aber zu den wichtigsten Antimon-Präparaten; wir müssen diese daher genau kennen lernen.

Das Antimon bildet mit dem Schwefel drei Verbindungen, welche mit den Oxydationsstufen paralell laufen; anderthalb, doppelt und dritthalb Schwefelantimon.

Anderthalb Schwefelantimon.

Dieses Schwefelmetall kömmt in zwei Varietäten in den Offizinen vor, als graues und braunes anderthalb Schwefelantimon. Diese beiden Präparate sind nur in ihren äußern Characteren verschieden; in ihren Bestandtheilen kommen sie ganz mit einander überein. Die graue Varietät führt gewöhnlich den Trivialnamen *Antimonium crudum* und die braune die Benennung *Kermes.*

Graues Schwefelantimon.

Schwefelantimon (ohne weitern Zusatz.) Rohes Antimon. *Stibium sulphuratum nigrum. Antimonium crudum.*

Geschichte. — Dieses Schwefelmetall war schon den Griechen bekannt. Unter den Alchymisten beschäftigte sich vorzüglich Basilius Valentinus damit, und in neuern Zeiten, untersuchten es besonders Bergmann, Vauquelin, Proust, H. Rose und Berzelius. — Man findet diese Verbindung wie schon erwähnt wurde, sehr häufig in der Natur als Grauspiefsglanzerz.

Bereitung. — Das Grauspiefsglanzerz wird zuerst gepocht, zerstofsen, um es mechanisch von der Gebirgsart zu befreien und hierauf in übereinanderstehenden Tiegeln oder Töpfen geschmolzen, welche alle mit Ausnahme des untersten eine Oeffnung im Boden haben. Das Erz wird in den obersten Tiegel gebracht, dort kömmt es in Flufs und läuft durch die Oeffnung im Boden in den zweiten Tiegel. Die nicht schmelzbare Gangart bleibt zurük. Meistens werden jedoch kleine Stükchen derselben von dem schmelzenden Schwefelmetall mit fortgerissen. Diese bleiben endlich während das Metall durch mehrere Gefässe läuft in einem derselben zurük. Die vollständige Befreiung von der Bergart geschieht also auf eine rein mechanische Weise.

Eigenschaften. — Das graue anderthalb Schwefelantimon kommt in dunkelgrauen metallisch glänzenden Massen in den Handel, welche aus einer Menge krystallinischer Nadeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle sind meistens ein Paar Zoll lang und laufen von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt fächerförmig aus. Das Schwefelantimon besitzt weder Geruch noch Geschmak und sein spez. Gew. beträgt 4,6. Es ist sehr spröde, also leicht zu pulvern, und schmilzt weit unter der Glühhitze. — An der Luft oxydirt es sich in der Kälte nicht. Erhitzt man es aber an der Luft, so absorbirt es begierig den Sauerstoff und verwandelt sich in schwefligsaures Gas und einen graulichweifsen Rükstand von

antimoniger Säure, mit etwas Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelantimon, die sog. Spiefsglanzasche, *Cinis antimonii.* — In Wasser löst sich das Schwefelantimon nicht auf. Es ist aber löslich in kochender Salzsäure unter Entwiklung von Hydrothionsäure und Bildung von Chlorantimon. Auch in Aetzkali und in Schwefelkalium löst es sich, indem es Schwefelantimon - Kalium bildet.

Bestandtheile. — 72,8 Antimon, 27,2 Schwefel, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Antimon, 1 ½ Misch. Gew. Schwefel.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Schwefelmetall in der Medizin als Reizmittel des Lymphsystems und der Haut. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet es in der Pharmacie zur direkten oder indirekten Bereitung fast aller übrigen Antimonpräparate.

Verunreinigungen. — Das aus dem Grauspiefsglanzerz ausgeschmolzene Schwefelantimon enthält gewöhnlich Schwefeleisen, und häufig Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik. — Die Gegenwart des Eisens und Kupfers mittelt man dadurch aus, dafs man das Präparat in Königswasser löst, wobei sich Chlorantimon, Chloreisen und Chlor-Kupfer bilden, aus der Lösung den gröfsten Theil des Antimons durch Wasser fällt, filtrirt und die Flüssigkeit mit den Reagentien auf Eisenoxyd-Salze und auf Kupfersalze prüft. — Ist das Schwefelantimon bleihaltig, so liefert es am Löthrohr auf Kohle neben dem Antimonrauch noch den Bleirauch, welcher sich zum Theil auf die Kohle niederschlägt. Mit kohlensaurem Natron auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht läfst es ein Bleikorn zurük. — Die Verunreinigung mit Arsenik kann auf folgende Weise erkannt werwerden: Man reduzirt eine kleine Quantität Schwefelantimon im Tiegel, nach der oben S. 400 angegebenen ersten Methode. Ein Theil des erhaltenen metallischen Antimons wird am Löthrohr auf Arsenik geprüft. Einen andern Theil verpufft man mit 6 Theilen reinem, Kochsalz oder Chlor-Kalium freiem, Salpeter. Ist Arsenik da, so verwandelt sich

Graues Schwefelantimon.

Schwefelantimon (ohne weitern Zusatz.) Rohes Antimon. *Stibium sulphuratum nigrum. Antimonium crudum.*

Geschichte. — Dieses Schwefelmetall war schon den Griechen bekannt. Unter den Alchymisten beschäftigte sich vorzüglich Basilius Valentinus damit, und in neuern Zeiten, untersuchten es besonders Bergmann, Vauquelin, Proust, H. Rose und Berzelius. — Man findet diese Verbindung wie schon erwähnt wurde, sehr häufig in der Natur als Grauspiefsglanzerz.

Bereitung. — Das Grauspiefsglanzerz wird zuerst gepocht, zerstofsen, um es mechanisch von der Gebirgsart zu befreien und hierauf in übereinanderstehenden Tiegeln oder Töpfen geschmolzen, welche alle mit Ausnahme des untersten eine Oeffnung im Boden haben. Das Erz wird in den obersten Tiegel gebracht, dort kömmt es in Flufs und läuft durch die Oeffnung im Boden in den zweiten Tiegel. Die nicht schmelzbare Gangart bleibt zurük. Meistens werden jedoch kleine Stükchen derselben von dem schmelzenden Schwefelmetall mit fortgerissen. Diese bleiben endlich während das Metall durch mehrere Gefässe läuft in einem derselben zurük. Die vollständige Befreiung von der Bergart geschieht also auf eine rein mechanische Weise.

Eigenschaften. — Das graue anderthalb Schwefelantimon kommt in dunkelgrauen metallisch glänzenden Massen in den Handel, welche aus einer Menge krystallinischer Nadeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle sind meistens ein Paar Zoll lang und laufen von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt fächerförmig aus. Das Schwefelantimon besitzt weder Geruch noch Geschmak und sein spez. Gew. beträgt 4,6. Es ist sehr spröde, also leicht zu pulvern, und schmilzt weit unter der Glühhitze. — An der Luft oxydirt es sich in der Kälte nicht. Erhitzt man es aber an der Luft, so absorbirt es begierig den Sauerstoff und verwandelt sich in schwefligsaures Gas und einen graulichweifsen Rükstand von

antimoniger Säure, mit etwas Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelantimon, die sog. Spiefsglanzasche, *Cinis antimonii.* — In Wasser löst sich das Schwefelantimon nicht auf. Es ist aber löslich in kochender Salzsäure unter Entwiklung von Hydrothionsäure und Bildung von Chlorantimon. Auch in Aetzkali und in Schwefelkalium löst es sich, indem es Schwefelantimon-Kalium bildet.

Bestandtheile. — 72,8 Antimon, 27,2 Schwefel, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Antimon, 1 ½ Misch. Gew. Schwefel.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Schwefelmetall in der Medizin als Reizmittel des Lymphsystems und der Haut. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet es in der Pharmacie zur direkten oder indirekten Bereitung fast aller übrigen Antimonpräparate.

Verunreinigungen. — Das aus dem Grauspiefsglanzerz ausgeschmolzene Schwefelantimon enthält gewöhnlich Schwefeleisen, und häufig Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik. — Die Gegenwart des Eisens und Kupfers mittelt man dadurch aus, dafs man das Präparat in Königswasser löst, wobei sich Chlorantimon, Chloreisen und Chlor-Kupfer bilden, aus der Lösung den gröfsten Theil des Antimons durch Wasser fällt, filtrirt und die Flüssigkeit mit den Reagentien auf Eisenoxyd-Salze und auf Kupfersalze prüft. — Ist das Schwefelantimon bleihaltig, so liefert es am Löthrohr auf Kohle neben dem Antimonrauch noch den Bleirauch, welcher sich zum Theil auf die Kohle niederschlägt. Mit kohlensaurem Natron auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht läfst es ein Bleikorn zurük. — Die Verunreinigung mit Arsenik kann auf folgende Weise erkannt werwerden: Man reduzirt eine kleine Quantität Schwefelantimon im Tiegel, nach der oben S. 400 angegebenen ersten Methode. Ein Theil des erhaltenen metallischen Antimons wird am Löthrohr auf Arsenik geprüft. Einen andern Theil verpufft man mit 6 Theilen reinem, Kochsalz oder Chlor-Kalium freiem, Salpeter. Ist Arsenik da, so verwandelt sich

dieses in Arseniksäure, welche mit Kali des Salpeters, arseniksaures Kali bildet. Der Rükstand der Verpuffung wird mit destillirtem Wasser ausgelaugt, mit Ueberschufs von reiner, Salzsäure freier, Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak nicht ganz vollständig neutralisirt. In dieser Lösung bringt nun salpetersaures Silber den schmuzig rothbraunen Niederschlag von arseniksaurem Silber hervor.

Braunes Schwefelantimon.

Schwefelantimon - Niederschlag. Hydrothionsaures Antimonoxyd. Rother Spiefsglanzschwefel. Kermes. Mineralkermes. Cartheuser Pulver. — *Antimonium sulphuratum fuscum. Antimonium sulphuratum praecipitatum. Antimonium hydrothionicum. Sulphur stibiatum rubeum. Kermes. Kermes minerale. Pulvis Carthusianorum.*

Geschichte. — Die erste Erwähnung dieses Präparates machte Glauber im Jahre 1658. Eine genauere Vorschrift zu dessen Bereitung gab Lemery 1707. Der Kermes wurde jedoch erst einige Jahre später allgemein bekannt und zwar durch einen Cartheuser - Bruder in Paris, der ihn mit Erfolg medizinisch anwandte. Daher der ältere Name Cartheuser-Pulver. Die genauern Untersuchungen über diesen Körper erhielten wir vorzüglich durch Proust, Thenard, Bucholz, Robiquet, Henry d. j., Gay-Lussac, Berzelius und H. Rose.

Bereitung. — Man hat zur Darstellung des Kermes verschiedenartige Methoden vorgeschlagen. Diese lassen sich auf zwei allgemeine Bereitungsarten reduziren: die Gewinnung auf troknem und auf nassem Wege, wovon jede wieder einige Modificationen erleidet.

1) Bereitung des Kermes auf troknem Wege. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, dafs man zuerst Schwefelantimon-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bereitet, dieses dann mit kochendem Wasser auszieht und die Flüssigkeit erkalten läfst. Das Schwefelkalium oder Schwefelnatrium kann in der Hitze eine beträchtliche

Quantität Schwefelantimon gelöst erhalten; in der Kälte scheidet sich dieses aber gröfstentheils wieder ab, und zwar wegen seiner feinen Zertheilung als braunes Pulver (Kermes). — Wir wollen nun diese Darstellungsmethode näher kennen lernen und zu diesem Zweke die wichtigsten Modificationen der Bereitung des braunen Schwefelantimons auf troknem Wege betrachten.

a) Schmelzung von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali. — Nach der Vorschrift von Berzelius werden 2 ⅔ Theile fein gepulvertes graues Schwefelantimon mit 1 Theil gepulvertem kohlensaurem Kali gemengt und in einem bedekten Tiegel langsam erwärmt, bis die Mischung ruhig fliefst. Die erhaltene braune Masse (*Hepar antimonii humidum* der ältern Chemiker) wird nach dem Erkalten zerrieben mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit noch heifs filtrirt. Beim Erkalten setzt sich aus derselben ein braunes Pulver, der Kermes ab. Man wascht dieses mit lauwarmem Wasser aus und troknet es schnell in gelinder Wärme.

Theorie. — Bei der Wirkung des grauen anderthalb Schwefelantimons auf das kohlensaure Kali wird zuerst die Kohlensäure dieses Salzes durch die Einwirkung des Schwefelmetalls ausgetrieben. Ein Antheil Schwefelantimon zersetzt dann, indem es selbst zerlegt wird, einen Antheil Kali. Der Schwefel vereinigt sich mit dem Kalium zu einfach Schwefelkalium und das Antimon mit dem Sauerstoff zu Antimonoxyd. Das neu entstandene Schwefelkalium bildet nun mit dem unzersetzt gebliebenen Antheil von Schwefelantimon ein Schwefelsalz, Schwefelantimon - Schwefelkalium (Schwefelantimon-Kalium), und das Antimonoxyd verbindet sich, da es sich gegen die Alkalien analog einer Säure verhält, mit einem Antheil unzerlegtem Kali zu Antimonoxyd - Kali. Der Rükstand der Glühung (das *Hepar antimonii humidum*) ist also ein Gemeng von Schwefelantimon-Kalium mit Antimonoxyd-Kali. Das Schwefelantimon - Kalium enthält bei den obigen Verhältnissen der Materialien 2 Misch. Gew. anderthalb

Schwefelantimon und 1 Misch. Gew. Schwefelkalium. — Laugt man nun diese Masse mit heifsem Wasser aus, so löst sich in der Hitze das Schwefelantimon-Kalium leicht auf, beim Erkalten scheidet sich aber ein grofser Theil des Schwefelantimons wieder ab, weil das Schwefelkalium in der Kälte weniger davon gelöst erhalten kann, als bei erhöhter Temperatur. Das niedergefallene anderthalb Schwefelantimon, der Kermes, hat nur wegen seiner feinen Zertheilung eine andere Farbe als das graue Schwefelantimon. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei allen andern Schwefelmetallen, welche auf nassem Wege z. B. durch Fällung mit Hydrothionsäure dargestellt werden. Sie besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die geschmolzenen Schwefel-Verbindungen, obwohl sie in ihren äufsern Characteren so auffallend davon verschieden sind. — Nicht alles Schwefelantimon scheidet sich jedoch aus der Flüssigkeit ab. Ein Theil bleibt immer noch in dem Schwefelkalium auch in der Kälte gelöst. Wir werden später beim dritthalb Schwefelantimon (*Sulphur auratum*) auf diese Lösung zurükkommen. — Bei dem Auslaugen der Masse mit kochendem Wasser löst sich mit dem Schwefelantimon-Kalium auch das Antimonoxyd-Kali auf. Nach den Beobachtungen von H. Rose hält sich diese letztere Verbindung längere Zeit gelöst; erst nach einigen Stunden setzt sich aus der Flüssigkeit, welche den Kermes geliefert hat auch ein weifser Niederschlag von Antimonoxyd-Kali, als schwer löslich ab. Läfst man daher den Kermes einige Zeit mit dieser Flüssigkeit in Berührung, so wird er mit Antimonoxyd-Kali verunreinigt. Filtrirt man ihn aber gleich nach seiner Ausscheidung ab, so ist er reines anderthalb Schwefelantimon. — Das Präparat zeigt öfters einen auffallenden Unterschied in der Farbe; bald ist es dunkelbraun, bald hellbraun oder selbst hellrothgelb. Diese Verschiedenheit in der Farbe beruht nicht auf einer veränderten Zusammensetzung, sondern lediglich auf dem Unterschiede in der Dichtigkeit oder Lokerheit des Schwefelantimons. Wenn sich der Kermes aus sehr konzentrirten Lö-

sungen abscheidet, so erhält er eine kompactere Beschaffenheit und eine dunkelbraune Farbe; setzt er sich aber aus sehr verdünnten Flüssigkeiten ab, so wird er lokerer, feiner zertheilt und heller gefärbt. — Der Kermes zieht im feuchten Zustande ziemlich begierig Sauerstoff an; das Auswaschen desselben geschieht daher am besten mit frisch ausgekochtem Wasser, aus dem die Luft ausgetrieben ist. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit mufs auch das Troknen schnell und bei künstlich gelinde erhöhter Temperatur vorgenommen werden.

Zur Bereitung des Kermes mit kohlensaurem Kali hat Bucholz ein Verfahren angegeben, das hinsichtlich des Verhältnisses der Materialien von jenem von Berzelius abweicht. Da auch diese Methode den Kermes zu gewinnen sehr zwekmäfsig ist, so will ich sie näher beschreiben.

Ein Gemeng von 32 Unzen grauem Schwefelantimon, 7 Unzen Schwefel und 48 Unzen reinem kohlensaurem Kali (Weinsteinsalz), alle diese Stoffe fein gepulvert, wird in einem bedekten hefsischen Tiegel 10 Minuten lang bei mässigem Feuer im Flufs erhalten. Die geschmolzene Masse pulvert man nach dem Erkalten und kocht sie mit 16 Civilpfunden Wasser in einem eisernen Gefäfs bis auf 10 Pfunde Flüssigkeit ein. Die erhaltene Lösung wird noch heifs filtirt und zwar so, dafs das Filtrat in ein hölzernes Beken läuft, in welchem sich 32 Civilpfunde reines kaltes Wasser befinden. Wenn sich der Kermes gehörig abgelagert hat, wird er wie vorhin ausgewaschen und schnell getroknet. — Die über dem Kermes befindliche Flüssigkeit läfst sich auf *Sulphur auratum* benützen, wie wir diefs später hören werden. Die Theorie dieser Operation ist im Wesentlichen dieselbe, wie jene der vorigen, nur mit dem Unterschiede, dafs auch der zugesetzte freie Schwefel (nach schon angener Weise) zur Bildung von Schwefelkalium beiträgt, so zwar, dafs dieses zum Theil mehrfach (dreifach) Schwefelkalium enthält.

b) Bereitung aus Antimon, Schwefel und kohlensaurem Natron nach der preufs. Pharmakopoe. — 8 Unzen metallisches Antimon werden mit 4 Unzen Schwefel und 6 Unzen kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die erhaltene Masse wird, nachdem sie erkaltet und gepulvert ist, mit 10 Pfunden Wasser eine Viertelstunde lang gekocht, die Flüssigkeit noch heifs filtrirt und zur Abscheidung des Kermes in die Kälte hingestellt. Das beim ersten Auskochen nicht gelöste siedet man neuerdings während einer Viertelstunde mit der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit und mit Zusatz von soviel Wasser, dafs das Gewicht des Ganzen 8 Pfunde beträgt, läfst abermals den Kermes sich fällen, und wiederholt dieselbe Operation viermal. Die sämmtlichen Niederschläge werden auf die bekannte Weise ausgewaschen und getroknet. — Ueber die Theorie dieser Bereitungsart ist nichts zu sagen nöthig, als dafs während der Schmelzung selbst sich erst das Schwefelantimon bildet, und dafs sich dann statt wie vorhin Schwefelantimon-Kalium, hier Schwefelantimon-Natrium erzeugt. — Die Pharmacopoe schreibt darum vor das Schwefelantimon künstlich zu erzeugen, weil das im Handel vorkommende Schwefelmetall gewöhnlich arsenikhaltig ist. Indessen ist auch das käufliche metallische Antimon nicht arsenikfrei, so dafs man also auch nach diesem Verfahren keinen arsenikfreien Kermes erhält.

c) Darstellung aus Schwefelantimon, schwefelsaurem Natron und Kohle. — Gleiche Theile schwefelsaures Natron (Glaubersalz) und graues Schwefelantimon werden mit $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver so lange im Tiegel gelinde erhitzt, bis die Masse ruhig fliefst. Den Rükstand der Operation zieht man mit kochendem Wasser aus, filtrirt und läfst den Kermes sich durch Erkalten absetzen. — Die Kohle reduzirt das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium; dieses bildet dann mit dem Schwefelantimon ein Schwefelsalz, aus welchem sich der Kermes auf die bekannte Weise ausscheidet. — Dieses Präparat enthält

kein Antimonoxyd, weil das Schwefelnatrium sich nicht aus dem Schwefelantimon, wie bei den frühern Operationen, erzeugt.

d) Gewinnung aus rohem Weinstein und Schwefelantimon. — Nach dieser von Fabroni angegebenen Methode wird ein Gemeng von 1 Theil Schwefelantimon mit 3 — 4 Theilen rohem Weinstein so lange im Tiegel gelinde geglüht, als sich noch weifse Dämpfe bilden. Der Weinstein erleidet die beim kohlensauren Kali angegebene Zersetzung, so dafs kohlensaures Kali mit Kohle innig gemengt zurükbleibt. Dieses kohlensaure Kali erzeugt dann mit dem Schwefelantimon nach der früher angeführten Theorie das Schwefelsalz, aus welchem sich durch die bekannte Behandlung mit Wasser der Kermes abscheidet. — Auch dieser Kermes kann kein Antimonoxyd enthalten, weil dasselbe durch die Kohle reduzirt wird.

2) Bereitung des Kermes auf nassem Wege. Dieses Verfahren unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Methoden dadurch, dafs feingepulvertes Schwefelantimon mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien nicht geschmolzen, sondern mit den Lösungen derselben gekocht wird. Auch diese Bereitungsart erleidet wieder mehrere Modifikationen, wovon ich die empfehlenswerthesten erwähnen will.

a) Kochen von Schwefelantimon mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. — Nach der Methode von Cluzel wird 1 Theil gepulvertes Schwefelantimon mit 22 ½ Theil krystallisirtem kohlensaurem Natron und 250 Theilen Wasser eine starke halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Die Lösung wird noch heifs in ein erwärmtes Gefäfs filtrirt und zum langsamen Erkalten hingestellt. Man glaubte früher, dafs sich bei dieser Operation keine Kohlensäure entwikle und also eine direkte Lösung des Schwefelantimons in unzersetztem kohlensaurem Kali erfolge. Allein H. Rose hat gezeigt, dafs auch die Flüssigkeit über diesem Kermes nach einigen Stunden Antimonoxyd-Kali ab-

setze und mit Säuren nicht blos Kohlensäure, sondern auch Hydrothionsäure entwikle. Es ist also klar, dafs ein Antheil kohlensaures Kali auf dieselbe Weise auf das Schwefelantimon wirkt, wie bei der Kermes-Bereitung auf troknem Wege, wodurch unter Abscheidung von kohlensaurem Gas Antimonoxyd-Kali und Schwefelkalium entstehen.

Statt kohlensaures Natron kann auch kohlensaures Kali zur Darstellung des Kermes auf nassem Wege angewendet werden. Doch findet Cuzel, der sehr viele Versuche über diesen Gegenstand anstellte, dieses Salz weniger zwekmäfsig, um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, als das kohlensaure Natron. Das gewöhnliche Verhältnifs zur Anwendung des kohlensauren Kalis ist: 1 Theil kohlensaures Kali, 4 Theile Schwefelantimon und 8 Theile Wasser. Der Rükstand wird zu wiederholtenmalen mit Lösungen von kohlensaurem Kali im obigen Verhältnifs ausgekocht.

b) Kochen von Schwefelantimon mit Aetzkali-Lösung. — Westrumb empfiehlt, um auf diesem Wege Kermes zu erhalten, 18 Unzen Schwefelantimon mit 32 Unzen Aetzkali und 42 Pfunden Wasser auf 12 Pfunde einzukochen. Aus der noch heifs filtrirten Flüssigkeit kann, nach der Methode von Hensmans, wenn sich der Kermes beim Erkalten abgesetzt hat, noch eine neue Quantität desselben durch Einleiten von kohlensaurem Gas erhalten werden.

Die Bereitung des Kermes, indem man eine verdünnte Lösung von Brechweinstein durch einen Strom von Schwefelwasserstoff-Gas niederschlägt, wobei das Präparat wegen sehr feiner Zertheilung als rothgelbes Pulver abgeschieden wird, ist mehr in theoretischer Beziehung von Interesse, als praktisch zu empfehlen.

Bei der Darstellung des Kermes auf nassem Wege erhält man nur durch anhaltendes und wiederholtes Auskochen eine gehörig reichliche Ausbeute.

Eigenschaften. — Der Kermes ist je nach seinem verschiedenen Aggregat-Zustande ein mehr oder weniger dunkel oder hell rothbraunes Pulver, ohne Geruch und Ge-

schmak. An der Luft verändert er sich im troknen Zustande bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; wenn er aber feucht der Luft ausgesetzt wird nimmt er ziemlich begierig Sauerstoff auf und wird dadurch antimonoxydhaltig. An der Luft erhitzt erleidet er dieselben Veränderungen wie das graue Schwefelantimon. In der Hitze giebt der Kermes etwas weniges Wasser aus, und verwandelt sich in graues anderthalb Schwefelantimon. In Wasser ist er unlöslich. Doch bemerkte A. Vogel, dafs kochendes Wasser aus dem Kermes Antimonoxyd (Antimonoxyd-Kali) auszog, welches ohne Zweifel schon früher, von der Bereitung her, in dem Präparate enthalten war. Das braune Schwefelantimon ist leicht löslich in Aetzkali oder Aetznatron und in Schwefelkalium und Schwefelnatrium, nur sehr schwierig aber in Ammoniak. In kochender Salzsäure löst es sich vollständig unter Entwiklung von hydrothionsaurem Gas und Bildung von dreifach Chlorantimon, dessen Charactere dann sehr leicht die Gegenwart des Antimons erkennen lassen.

B e s t a n d t h e i l e. — Nach den genauen Versuchen von Berzelius und H. Rose ist der reine Kermes nichts anderes als anderthalb Schwefelantimon, welches von der grauen Varietät lediglich in den physischen Eigenschaften verschieden ist. Mehrere Chemiker sind der Meinung, dafs das A n t i m o n o x y d ein wesentlicher Bestandtheil des Kermes sei. Es ist aufser Zweifel, dafs dieses Oxyd häufig in dem Kermes der Offizinen vorkömmt. Allein eben so sicher ist es, dafs dieses nur von der Bereitungsart abhängt, und das bei der Darstellung des Präparates Angegebene zeigt, dafs man leicht einen Kermes ohne Antimonoxyd erhalten könne, so dafs die Gegenwart dieses Oxydes nur als zufällig, ja selbst als Verunreinigung angesehen werden darf. — Aus dem Wassergehalte des Kermes zogen einige Chemiker den Schlufs, das braune Schwefelantimon sei ein H y d r a t und dadurch besonders von dem grauen Schwefelantimon verschieden. Allein dieses Wasser findet sich nur in sehr geringer Menge im gut ausgetrokneten Kermes und nach

Gay-Lussac in keinem festen, stöchiometrischen Verhältnisse. Es ist also blofs hygroscopisches Wasser.

Anwendung. — Der Kermes findet eine ausgedehnte medizinische Anwendung als kräftiges Reizmittel des Lymphsystems, der Haut und der Respirationsorgane. Er wirkt viel energischer als das graue Schwefelantimon, was von der sehr feinen Zertheilung des Präparates und öfters auch von seinem Gehalt an Antimonoxyd herrührt.

Die Verunreinigungen des Kermes sind, abgesehen von der Beimengung des Antimonoxydkalis, dieselben wie jene des grauen Schwefelantimons. Bisweilen enthält er, von unzwekmäfsiger Bereitung, etwas freien Schwefel, welcher sich beim Erhitzen des Präparates in einem Glaskölbchen sublimirt. Ist er schlecht getroknet worden, so zeigt er einzelne schmutzig-weifse Punkte oder Körnchen von Antimonoxyd, das sich durch Einwirkung der atmosphärischen Luft bildete.

Das doppelt Schwefelantimon, welches sich aus einer Lösung von antimonigsaurem Kali in Salzsäure durch Hydrothionsäure fällt, ist nicht offizinell.

Dritthalb Schwefelantimon.

Hydrothionigsaures Antimonoxyd. Pomeranzenfarbiges Schwefelantimon. Goldschwefel. Spiefsglanz-Goldschwefel. — *Stibium sulphuratum aurantiacum. Antimonium hydrothionosum. Sulphur auratum. Sulphur auratum antimonii.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Schwefelmetalls machte Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert. Später, im Jahre 1654, gab Glauber eine Bereitung desselben an, welche lange allgemein in Anwendung war. In neuern Zeiten beschäftigten sich vorzüglich mit der Darstellung des *Sulphur auratum*: Wiegleb, Göttling, Westrumb, Hahnemann, Trommsdorff und Bucholz, und über seine Zusammensetzung erhielten wir besonders Untersuchungen von Proust, Thenard, Berzelius und H. Rose. — Das dritthalb Schwefelantimon findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Man kann auch dieses Präparat, wie

den Kermes, auf troknem und auf nassem Wege gewinnen.

1) Darstellung auf troknem Wege. — Die Hauptmodificationen dieses Verfahrens sind folgende:

a) Schmelzung von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali und Schwefel. — Nach der Methode von Berzelius werden 5 Theile graues Schwefelantimon mit 4 Theilen kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel zusammengeschmolzen. Das erhaltene Schwefelantimon-Kalium löst man in kochendem Wasser und fällt die noch heifse filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein rothgelber Niederschlag entsteht. Dieser wird ausgewaschen und getroknet, ohne dafs dabei besondere Vorsichtsmafsregeln zu nehmen nöthig wäre.

Theorie. — Durch die Wirkung des kohlensauren Kalis auf das Schwefelantimon bildet sich, wie bei der Kermesbereitung, Schwefelantimon - Schwefelkalium und Antimonoxyd - Kali. Der zugesetzte freie Schwefel erzeugt dann mit dem Schwefelkalium mehrfach (doppelt?) Schwefelkalium. Das Schwefelantimon-Kalium, welches zur Bereitung des *Sulphur auratum* verwendet wird, ist also von jenem zur Gewinnung des Kermes wesentlich dadurch unterschieden, dafs sein Schwefelkalium reicher an Schwefel ist. Wenn nun dieses Schwefelsalz in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gemischt wird, so tritt folgende Zerlegung ein: Die Schwefelsäure wirkt, während sich das Wasser zersetzt, auf das Schwefelkalium. Der Sauerstoff des Wassers bildet mit dem Kalium, Kali und dieses mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali, welches gelöst bleibt. Der Wasserstoff verbindet sich mit einem Antheil Schwefel zu Hydrothionsäure, welche gasförmig entweicht. Ein anderer Antheil Schwefel fällt sich, ganz wie bei der Bereitung der sogenannten Schwefelmilch aus Schwefelleber. Das Antimonoxyd-Kali bildet mit einem zweiten Theil Schwefelsäure, saures schwefelsaures Antimonoxyd und schwefelsaures Kali, welche gelöst bleiben. Durch diese Verwandlung des Schwefelkaliums in schwefelsaures Kali ist nun das Lösungsmittel für das Schwefelanti-

mon weggeschafft; es fällt sich daher als Kermes. Dieser Kermes kömmt aber im Moment seiner Abscheidung mit dem aus dem mehrfach Schwefelkalium frei gewordenen Schwefel in Berührung; er verbindet sich damit und so entsteht eine höhere Schweflungsstufe, der *Sulphur auratum.*

b) Schmelzung von Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron, Schwefel und Kohle. — Dieses Verfahren, welches die neueste preufs. Pharm. angiebt, wird auf folgende Weise ausgeführt: 6 Unzen fein gepulvertes graues Schwefelantimon, 6 Unzen troknes kohlensaures Natron, 3 ½ Unze Schwefel und 6 Drachmem Kohlenpulver werden sorgfältig gemischt und bei gelinder Wärme im bedekten Tiegel geschmolzen. Die erhaltene Masse löst man in möglichst wenig destillirtem kochendem Wasser auf, filtrirt und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin. Die erhaltenen Krystalle werden in einer hinreichenden Menge reinen Wassers aufgelöst; in die filtrirte Flüssigkeit tröpfelt man so lange verdünnte Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von *Sulphur auratum* entsteht, der auf dem Filter ausgewaschen und bei sehr gelinder Wärme getroknet wird. — Die Theorie dieser Operation ist im Wesentlichen dieselbe wie bei der Bereitung des Präparates nach der vorigen Methode. Der Zusatz von Kohle scheint nur den Zwek zu haben die Bildung von Antimonoxyd zu verhindern, welches von der Kohle reduzirt wird. Die Krystalle, die man bei dieser Operation erhält, sind das Schwefelsalz, Schwefelantimon-Schwefelnatrium.

c) Schmelzung von Schwefelantimon mit doppelt schwefelsaurem Kali und Kohle. — Nach Geiger bringt man ein Gemeng von 24 Theilen doppelt schwefelsaurem Kali (Rückstand der Salpetersäure Bereitung), 12 Theilen Schwefelantimon und 4 ½ Theil Kohlenpulver bei gelinder Hitze in Flufs, und setzt die Schmelzung so lange fort bis eine herausgenommene Probe durch Salzsäure gefällt und filtrirt, mit Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt keine Schwefelsäure-Reaction mehr zeigt. Die

erhaltene Masse wird in 6—8 Theilen kochendem Wasser gelöst und der noch siedenden Flüssigkeit etwas weniges Schwefel zugesetzt, so dafs sie klar und nur wenig gefärbt durchs Filter läuft. Aus der filtrirten Lösung fällt man endlich den *Sulphur auratum* mit verdünnter Schwefelsäure. — Die Theorie dieses Prozesses ist ganz analog der Bereitung des Kermes vermittelst Glaubersalz und Kohle. Der Hauptunterschied besteht nur darin, dafs man aus dem doppelt schwefelsauren Kali nicht einfach, sondern doppelt Schwefelkalium erhält, und daher bei der Niederschlagung mit Schwefelsäure nicht Kermes, sondern *Sulphur auratum* nach der schon oben gegebenen Erklärung.

2) Bereitung des *Sulphur auratum* auf nassem Wege. — Ich beschränke mich darauf zur Darstellung des Präparates auf nassem Wege nur die Vorschrift der ältern preufs. Pharm. anzuführen. — Aetzkali-Lauge, *Liquor Kali caustici* der Pharmacopoe (S. 314), wird mit gleichen Gewichtstheilen reinem Wasser gemischt und in einem porzellanenen oder eisernen Gefäfs zum Kochen erhitzt. Zu der siedenden Flüssigkeit setzt man so lange unter Umrühren ein Gemeng von 1 Theil gepulvertem metallischem Antimon und 2 ½ Theil Schwefel, als die Kalilauge noch etwas aufzulösen vermag. Die Lösung wird mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt, 24 Stunden lang ruhig hingestellt und dann filtrirt. Das Filtrat versetzt man neuerdings mit dem dreifachen Gewichte Wasser und tröpfelt ihm so lange verdünnte Schwefelsäure zu, als sich noch ein Niederschlag von *Sulphur auratum* bildet. — Man erhält bei dieser Operation zuerst Schwefelantimon-Schwefelkalium nach der bei der analogen Bereitung des Kermes angegebenen Theorie. Da aber wegen dem reichlichern Schwefelzusatz ein höheres Schwefelkalium sich bildet, so scheidet sich auch bei der Zersetzung durch Schwefelsäure eine höhere Schweflungsstufe des Antimons ab.

Eigenschaften. — Das dritthalb Schwefelantimon ist ein pomeranzengelbes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. An der Luft erleidet es in der Kälte kaum eine Veränderung.

Erhitzt man es jedoch an der Luft, so verbrennt sein überschüssiger Schwefel mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure und das Schwefelantimon zeigt im übrigen das bekannte Verhalten. Wird der *Sulphur auratum* in verschlossenen Gefässen erhitzt, so giebt er etwas Wasser aus, es sublimirt sich Schwefel und es bleibt graues Schwefelantimon zurück. Durch dieses Verhalten schon läfst er sich leicht von einem hellgefärbten Kermes unterscheiden. In kaltem Wasser löst sich das dritthalb Schwefelantimon nicht auf. Kochendes Wasser entzieht ihm nach Vogel Antimonoxyd und antimonige Säure. — Mit kochender Salzsäure behandelt wird der *Sulphur auratum* zu Chlorantimon, während Schwefel zurückbleibt. Durch diese Abscheidung von Schwefel bei der Lösung in Salzsäure ist er wieder sehr leicht von dem Kermes zu unterscheiden. — In Aetzkali, Natron oder Ammoniak löst sich der Goldschwefel bei gelinder Wärme vollständig auf. Ebenso löst er sich in Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Bestandtheile. — Wenn fünffach Chlorantimon mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird, so erhält man einen *Sulphur auratum*, welcher aus 1 Misch. Gew. Antimon und 2 ½ Misch. Gew. Schwefel besteht, also reines dritthalb Schwefelantimon ist. Das in den Offizinen dargestellte Präparat hat im reinen Zustande dieselbe Zusammensetzung: 61,59 Antimon, 38,41 Schwefel, nach Berzelius; oder 1 Misch. Gew. Antimon, 2 ½ Misch. Gew. Schwefel. Oefters aber ist demselben noch freier Schwefel beigemengt, welcher dann dem Präparate eine hellere Farbe ertheilt und bei der Lösung in Ammoniak zurückbleibt. Die helle Farbe des Goldschwefels kann indessen auch von der gröfsern Lokerheit desselben herrühren, ähnlich wie beim Kermes. Dieser Gehalt an freiem Schwefel darf, wenn er nicht zu bedeutend ist, nicht gerade als eine Verunreinigung angesehen werden. Der *Sulphur auratum* erhält zwar dadurch eine schwächere Wirkung auf das Lymphsystem, aber eine kräftigere auf die Haut und die Respirationsorgane. Endlich

kann der Goldschwefel, analog dem Kermes, zufällig Antimonoxyd-Kali und antimonigsaures Kali enthalten.

Anwendung. — Man gebraucht diese Verbindung im Wesentlichen zu denselben Zweken wie den Kermes.

Die Verunreinigungen des dritthalb Schwefelantimons sind dieselben, wie jene des anderthalb Schwefel-Antimons.

An die Verbindungen des Antimons mit Schwefel schliefst sich zunächst ein offizinelles Schwefelsalz an, Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefel-Calcium.

Schwefelantimon-Calcium.

Schwefelspiefsglanz-Kalk. Kalkerdige Spiefsglanz-Leber. — *Calcium sulphurato-stibiatum. Calcaria sulphurato-stibiata. Hepar antimonii calcareum. Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni.*

Geschichte. — Dieser Körper wurde zuerst von dem praktischen Arzt Hoffmann in Mainz dargestellt und als Geheimmittel in die Medizin eingeführt. Westrumb erkannte 1793. seine Zusammensetzung. Mit der Angabe zwekmäfsiger Bereitungen desselben beschäftigten sich später besonders Göttling und Bucholz. — In der Natur kömmt diese Verbindung nicht vor.

Bereitung. — Nach der Methode von Bucholz wird dieses Präparat auf folgende Weise dargestellt: Man glüht ein Gemeng von 16 Theilen reiner Kreide, 4 Theilen Schwefelantimon und 4 Theilen Schwefel, welches noch zur Abhaltung der Luft mit einer Schichte von Kreide bedekt wurde, eine halbe bis ganze Stunde lang. — Es bildet sich nach der Seite 276 angeführten Theorie Schwefel-Calcium gemengt mit schwefelsaurem Kalk (Kalk-Schwefelleber), und dieses Schwefel-Calcium vereinigt sich dann mit dem Schwefelantimon zum Schwefelsalz.

Die neue preufs. Pharmacopoe giebt zur Bereitung des Schwefelantimon-Calciums folgende Vorschrift: 2 Unzen gereinigte Austerschaalen (*Conchae praeparatae* der Pharmacopoe) werden mit ½ Unze Schwefel und 2 Drachmen metallischem Antimon gemengt, hierauf in einen Tiegel einge-

tragen, mit einer Schichte präparirter Austerschaalen bedekt und ½ Stunde hindurch geglüht. Die von der Bedekung der Austerschaalen befreite Masse wird in kleinen gut verschlossenen Gläsern, die eine Drachme fassen, aufbewahrt. — Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs sich bei dieser Operation Schwefel-Calcium nach der bekannten Theorie bildet, dafs das metallische Antimon sich direkt mit dem Schwefel zu Schwefelantimon vereinigt und dafs endlich durch die Verbindung dieser beiden Schwefelmetalle das Schwefelsalz entsteht.

Eigenschaften. — Das Schwefelantimon-Calcium hat entweder eine braune oder eine graulichgelbe Farbe, je nachdem es längere oder kürzere Zeit geglüht wurde. Dieser Unterschied in dem Aussehen rührt daher, dafs sich beim längern Glühen gröfserer Quantitäten der Masse, das Schwefelantimon feiner zertheilt, und dadurch eine dem Kermes ähnliche Farbe erhält. Das Präparat ist im troknen Zustande geruchlos, feucht von Geruch nach Hydrothionsäure. Sein Geschmak ist widerlich und scharf. — An der Luft erleidet das Schwefelantimon-Calcium durch Aufnahme von Sauerstoff analoge Zersetzungen wie die Schwefelleber; daher mufs es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. — In Wasser löst sich dieses Schwefelsalz, jedoch ziemlich schwierig, auf. Man erhält nach Bucholz eine *Aqua Calcariae sulphurato-stibiatae* zum medizinischen Gebrauch, indem man 1 Drachme Schwefelantimon-Calcium mit 2 Pfunden Wasser auf 1 Pfund einkocht und filtrirt. Aus dieser Lösung fällen die Säuren *Sulphur auratum*, unter Entwiklung von Hydrothionsäure, nach der bei diesem Körper angegebenen Theorie. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigt, nachdem sie neutralisirt ist, mit kleesaurem Kali die Reaction der Kalksalze. An diesem Charakter, dann an der Ausscheidung von Schwefelwasserstoffgas und der Fällung von *Sulphur auratum* läst sich das Schwefelantimon-Calcium leicht von ähnlichen Präparaten unterscheiden.

Die **Bestandtheile** dieser Verbindung sind noch nicht quantitativ bestimmt. Dafs sie neben Schwefelantimon-Schwefelcalcium noch etwas schwefelsauren Kalk (Gips) enthalte, ergiebt sich schon aus der Bereitung.

Anwendung. — Wegen seinem Gehalt an Schwefelcalcium wird dieses Präparat als Reizmittel der Haut und der Unterleibsorgane gebraucht, und wegen seinem Gehalt an Schwefelantimon als Reizmittel des Lymphsystems.

Mit dem **Kohlenstoff** und **Bor** ist das Antimon bis jetzt nicht verbunden worden.

Legirungen.

Mit Kalium, Natrium, Arsenik, Eisen, Zink, Zinn, Kobalt, Nikel, Kupfer, Wismuth, Blei, Queksilber, Silber, Gold und Platin.

Antimonoxyd-Salze.

Die Salze des Antimonoxyds wirken als kräftige Brechmittel auf den Organismus. Gegen die Reagentien zeigen sie folgendes Verhalten: Hydrothionsaures Gas oder mit verdünnter Salzsäure versetzte wäfsrige Hydrothionsäure fällt sie gelbroth, Kermes in feiner Zertheilung. Schwefelnatrium schlägt sie dunkler gefärbt, mehr rothbraun, nieder, Kermes in dichterem Zustande; der Niederschlag ist wieder löslich in Ueberschufs von Schwefelnatrium, indem sich ein Schwefelsalz bildet. — Schwefelleber-Lösung oder hydrothionigsaures Ammoniak bewirken einen hell pomeranzengelben Niederschlag von *Sulphur auratum.* — Cyaneisen-Kalium wirkt nicht auf die Antimonoxyd-Salze. — Aetzkali-Lösung bildet darin einen weifsen Niederschlag von Antimonoxyd, leicht löslich in Ueberschufs des Fällungsmittels. Metallisches Zink fällt aus diesen Salzen das metallische Antimon als schwarzes Pulver.

Nicht selten werden die Antimonoxyd-Salze durch blofsen

Zusatz von Wasser weifs niedergeschlagen, indem sich ein unlösliches basisches Salz fällt, während ein lösliches saures in der Flüssigkeit bleibt. Auf dieses Verhalten ist bei der Prüfung mit verdünnten Reagentien besonders Rüksicht zu nehmen. Jene Eigenschaft kömmt indessen dem fast allein in den Offizinen vorkommenden Antimonoxyd-Salz, dem Brechweinstein, nicht zu, so dafs die angeführten Reactionen für dieses Salz ohne Einschränkung gelten.

Nur ein Antimonoxyd-Salz wird als Arzneimittel angewandt, das weinsteinsaure Antimonoxyd-Kali, der sogenannte Brechweinstein. Da dieses eine noch nicht abgehandelte Säure enthält, so werde ich erst später bei den weinsteinsauren Salzen von demselben sprechen.

Metallisches Antimon: Basilius Valentinus, Currus triumphalis antimonii. Francof. 1770. — Lemery, Cours de Chymie, 3. Edit. Paris. 1726. — Wiegleb, Schlegels und Wieglebs deutsches Apothekerbuch, II. Bd. 1797. — Berzelius, Lehrb. d. Chemie, übers. v. Wöhler, II. Bd. 93. — Serullas, Journ. de Pharm. IV. 588. VII. 425. u. Schweigg. Journ. XXXV. 84.

Antimonoxyde: Basilius Valentinus. wie oben. — Berzelius, Schweigg. Journ VI. 144. u. XXII. 69. — Proust: Journ. de Phys. LV. 325. u. Gehlens neues Journ. d. Chem. V. 543.

Chlorantimon: Basilius Valentinus, wie oben. — Glauber, Furn. philosophic. I. 56. II. 124. — Robiquet. Ann. de Chim. et de Phys. IV. 165. u. Schweigg. Journ. XIX. 289. — Brandes, Buchners Repertor. d. Pharm. XI. 289. XVIII. 296. — Göbel, Brandes Archiv, II. 216. u. Berl. Jahrb. XXV. 224. — H. Rose, Poggend. Annal. III. 441.

Schwefelantimon: Graues, Plinius, Hist. natur. XXVIII. — Basilius Valentinus, wie oben. — Bergmann, Opusc. III. 164. — Proust, Gilb. Annal. XXV. 186. — Thenard, Ann. de Chim. XXXII. 257. — Berzelius, Schweigg. Journ. XXXIV. 58. — H. Rose, Poggend. Ann. III. 441. — Kermes und Goldschwefel: Glauber, Furn. philosophic. II. 497. und Miracula mundi, Francof. 1758. — Lemery, Traité de l'antimoine. Paris. 1707. — Frère Simon, Vertus et usages de la véritable poudre Alkermes. Paris. 1719. — Cluzel,

Ann. de Chim. LXIII. 155. — ROBIQUET, Ann. de Chim. LXXXI. 317. — HENRY, d. j., Journ. de Pharm. XIV. 545. — BUCHNER, Repertor. XXIII. 169. — GEIGER, Magaz. f. Pharm. XXIX. 229. — GAY-LUSSAC, Ann. de Chim. et de Phys. XLII. 87. u. POGGEND. Ann. VII. 320. — BERZELIUS, Ann. de Chim. et de Phys. XX. 225. u. SCHWEIGG. Journ. XXXIV. 70. — H. ROSE, wie oben; ferner: POGGEND. Annal. XVII. 324.

Mangan.

Dieses Metall liefert ein einziges offizinelles Präparat, das Mangan-Hyperoxyd, oder den sogen. Braunstein. Ich werde daher nur von diesem Körper ausführlicher sprechen und das metallische Mangan und seine übrigen Verbindungen sehr kurz betrachten. Die wichtigern nicht offizinellen Verbindungen des Mangans ganz zu übergehen, scheint mir nicht zwekmäſsig, da dieses Metall so häufig in der Natur vorkömmt.

Das metallische Mangan ist graulich weiſs, nicht sehr glänzend, weich und spröde. Sein spez. Gew. beträgt nach JOHN 8,013. — Es schmilzt äuſserst schwer, erst bei 160 Wedgew. und oxydirt sich leicht an der Luft schon in der Kälte. Das Mangan ist leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure, und die Lösung hat die Charactere der Manganoxydul-Salze.

Misch. Gew. = 34,59.

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich dieses Metall in vier Verhältnissen, zu Manganoxydul, Manganoxyd, Mangan-Hyperoxyd und Mangansäure.

Das Manganoxydul ist ein schmutziggrünes Pulver, als Hydrat weiſs an der Luft durch Oxydation schnell braun werdend. Es bildet mit den Säuren leicht Salze und besteht aus 1 Misch Gew. Mangan und 1 Misch. Gew. Sauerstoff.

Das Manganoxyd ist ein braunes Pulver, welches sich nur sehr schwierig mit Säuren vereinigt, und 1 Misch. Gew. Mangan und 1½ Misch. Gew. Sauerstoff enthält.

Mangan-Hyperoxyd.

Braunstein.

Natürliches Vorkommen. — Dieses Oxyd findet sich häufig in der Natur als Weichmangan. Man benützt es in diesem Zustande zu pharmaceutischen Zweken und stellt es nie künstlich in den Offizinen dar.

Eigenschaften. — Das Mangan-Hyperoxyd kömmt theils in geraden rhombischen Prismen, theils in kleinen Nadeln, theils endlich in derben Massen vor; es hat eine dunkel stahlgraue Farbe, Metallglanz, keinen Geruch und keinen Geschmak. An der Luft verändert es sich nicht. Das Weichmanganerz zeigt einen graulichschwarzen Strich. In der Hitze giebt es Sauerstoff und nur wenig Wasser aus und läfst ein braunes Pulver zurük, Gemeng von Manganoxydul mit Manganoxyd. Mit Schwefelsäure gekocht entwikelt es ebenfalls Sauerstoffgas unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul, gemengt mit etwas schwefelsaurem Manganoxyd. Am Löthrohr mit Borax oder Phosphorsalz in der Oxydations-Flamme behandelt liefert das Mangan-Hyperoxyd eine violette Kugel.

Bestandtheile. — 64,02 Mangan, 35,98 Sauerstoff, nach Berzelius und Arfwedson. — Oder: 1 Misch. Gew. Mangan, 2 Misch. Gew. Sauerstoff.

Anwendung. — Das Mangan-Hyperoxyd findet pharmaceutische Anwendung vorzüglich zur Darstellung des Sauerstoffs und des Chlors. Medizinisch wird es kaum angewandt. Einige Aerzte empfehlen dasselbe als tonisches Mittel und gegen chronische Hautausschläge. — Ueber die Verunreinigung und Verwechslung des Braunsteins mit Glanzmangan und Hartmanganerz habe ich schon bei der Bereitung des Sauerstoffgases gesprochen.

Die Mangansäure bildet kleine dunkel carminrothe Nadeln, ohne Geruch und von süfslichem, dann bitterm und herbem Geschmak. Sie zersetzt sich sehr leicht am Son-

nenlichte und bei schwach erhöhter Temperatur in Sauerstoff und braunes Manganoxyd. In Wasser ist sie schwierig löslich zu einer dunkel violblauen oder bei gröfserer Verdünnung carminrothen Flüssigkeit. Die Lösung wird von einer sehr grofsen Menge verschiedenartiger Substanzen zersetzt, welche Sauerstoff aus der Säure anziehen. — Die Mangansäure besteht aus 1 Misch. Gew. Mangan und 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff. — Aufserdem enthält sie Wasser, ob chemisch gebundenes oder hygroscopisches ist nicht genau bestimmt.

Die Mangansäure erzeugt mit vielen Basen Salze; die neutralen sind dunkel carminroth, die basischen grün. Unter diesen Salzen verdient das basisch mangansaure Kali, oder das sog. mineralische Chamäleon, eine kurze Erwähnung. Es bildet sich beim Glühen des Braunsteins, oder überhaupt eines Mangan haltigen Körpers, mit salpetersaurem Kali. Der Rükstand der Glühung ist eine schwarzgrüne Masse, welche sich mit grüner Farbe in Wasser auflöst. Die grüne Lösung geht bald in violett und endlich in roth über. Durch dieses charakteristische Verhalten in dem sog. Chamäleon läfst sich die Gegenwart des Mangans in vielen pharmaceutischen Präparaten leicht auffinden. Man glüht sie mit Salpeter und laugt die Masse mit Wasser aus, wodurch sich das gebildete basisch mangansaure Kali auflöst.

Das Mangan vereinigt sich ferner mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel, Selen, Kohlenstoff und mit mehreren Metallen. Alle diese Verbindungen haben hier kein näheres Interesse.

Manganoxydul-Salze.

Sie sind entweder farblos, oder wenn sie ein Oxydsalz beigemengt halten, röthlich. Hydrothionsäure verändert sie nicht. Schwefelnatrium bewirkt einen schmutzig fleischrothen Niederschlag, von Schwefelmangan. Cyaneisen-Kalium fällt weifs, Cyaneisen-Mangan. Aetzkali bildet einen weifsen

Niederschlag von Manganoxydul-Hydrat, der fast im Moment der Fällung schon braun wird, indem er sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in braunes Manganoxyd verwandelt. — Mit Borax in der Oxydationsflamme des Löthrohrs erhitzt bilden diese Salze eine rothe Perle, mangansaures Natron. Mit Soda auf Platinblech geschmolzen liefern sie eine grüne Masse, basisch mangansaures Natron.

Mangan und Mangan-Verbindungen: SCHEELE, Opusc, I. 227. — JOHN, GEHLENS Journ. neue Reihe, III. 432. IV. 436. Manganoxyde: BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. VII. 76. — BERZELIUS und ARFWEDSON, Ann. de Chim et de Phys. VI. 204. — ARFWEDSON, SCHWEIGG. Journ. XLII. 202. Mangansäure: FROMHERZ, SCHWEIGG. Journ. XLI. 257. — Mineralisches Chamäleon: CHEVILLOT und EDWARDS, Ann. de Chim. et de Phys. IV. 287. VIII. 337.

Chrom.

Das Chrom liefert analog dem Mangan nur ein pharmaceutisch-wichtiges Präparat, das chromsaure Kali. Ich beschränke mich darauf nur dieses anzuführen, da das Chrom wegen seinem seltenern Vorkommen hier wenig Interesse hat.

Chromsaures Kali.

Bereitung. — 2 Theile Chromeisenstein (Gemeng von Chromoxydul mit Eisenoxydul) werden mit 1 Theil salpetersaurem Kali heftig und anhaltend geglüht. Die Salpetersäure zersetzt sich wie gewöhnlich; ein Theil ihres Sauerstoffs vereinigt sich mit Chromoxydul zu Chromsäure, welche dann mit dem Kali des zersetzten Salpeters chromsaures Kali bildet. Man laugt die Masse mit heifsem Wasser aus und glüht den Rükstand neuerdings und zu wiederholtenmalen mit $\frac{1}{4}$ Salpeter, so lange er noch eine gelbe Lösung von chromsaurem Kali liefert. Diese wird, um Kieselerde und Thonerde zu fällen, mit Salpetersäure neutralisirt bis die citronengelbe Flüssigkeit anfängt pomeranzengelb zu werden,

dann filtrirt, eingedampft und krystallisirt. Das salpetersaure Kali krystallisirt zuerst, so dafs das reinere chromsaure Kali aus der Mutterlauge über jenem Salze erhalten wird.

Eigenschaften. — Citronengelbe Prismen, von kühlendem, widerlich bitterm und herbem Geschmak, luftbeständig, löslich in 2 Theilen kaltem und fast in jedem Verhältnifs kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Lösung des chromsauren Kalis wird durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. dunkel rothgelb gefärbt, indem sich saures chromsaures Kali bildet. Das chromsaure Kali bringt in mehreren Metallsalzen Niederschläge hervor, welche unlösliche oder schwerlösliche chromsaure Salze sind. So fällt es die Blei und Wismuthsalze citronengelb, und die Queksilberoxydul- und Silberoxyd-Salze dunkel-ziegelroth.

Bestandtheile. — 52 Chromsäure, 48 Kali, nach Tassaert. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz in der Pharmacie als Reagens auf die vorhin genannten Metallsalze.

Die vier letzten Metalle dieser Ordnung, das Titan, Tantal, Wolfram und Molybdän haben durchaus keine Wichtigkeit für medizinische Chemie.

II. Metalle der Erze, welche nur basische für sich nicht reduzirbare Oxyde bilden.

Die einzelnen Metalle dieser Ordnung, nach ihrer beiläufigen Verwandtschaft zum Sauerstoff und der Aehnlichkeit untereinander geordnet, sind folgende: Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Tellur, Uran, Cerium, Kobalt, Nikel Kupfer, Wismuth und Blei. — Die mit gesperrter Schrift gedrukten haben medizinisches oder pharmaceutisches Interesse.

Eisen.

Ferrum. Mars.

Geschichte. — Dieses Metall war schon den ältesten Völkern bekannt. Die neuern Chemiker, denen wir die wichtigsten Untersuchungen über dasselbe verdanken, sind vorzüglich: Karsten und Rinmann, welche sich besonders mit der technischen Ausscheidung des Eisens beschäftigten, Thenard, Bucholz, Gay-Lussac, Berzelius, Proust, Faraday und Stodart, Porret, Robiquet, v. Ittner und L. Gmelin, welche die Verbindungen dieses Metalls mit Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Cyan am genauesten untersuchten.

Natürliches Vorkommen. — Das Eisen findet sich unter allen Metallen der dritten Classe am häufigsten in der Natur. Es ist überhaupt nächst dem Silicium, Alumium und Calcium das am allgemeinsten verbreitete Metall. Man trifft es in folgenden Zuständen im Mineralreich an: Als gediegen Eisen, manchmal in sehr beträchtlichen Massen, und immer meteorischen Ursprungs. Als Eisenoxydul-Oxyd im Magneteisenstein; als Eisenoxyd im Eisenglanz und Rotheisenstein; als Eisenoxyd-Hydrat im Brauneisenstein und seinen vielen Varietäten. Im Eisenoxyd und Eisenoxyd-Hydrat findet sich das Eisen ungemein häufig in der Natur. Ferner trifft man dieses Metall: als einfach Schwefeleisen im Magnetkies, und sehr häufig als doppelt Schwefeleisen im Schwefelkies (und Wasserkies), dann in mehreren komplizirten Schwefelmetallen. Endlich findet sich das Eisen in vielen Sauerstoffsalzen in der Natur, besonders als phosphorsaures, schwefelsaures, kohlensaures, kieselsaures, arsenik-, titan-, tantal- und wolframsaures Eisenoxydul und Oxyd.

Bereitung. — Obwohl die Ausscheidung des Eisens eine blofs technische Operation ist, so will ich dieselbe doch wegen der medizinischen und pharmaceutischen Wichtigkeit dieses Metalls wenigstens kurz beschreiben. — Die Eisen-

erze, aus welchen das Metall abgeschieden wird, enthalten Eisenoxydul oder häufiger Oxyd, und als Gemengtheile (Gebirgsart) vorzüglich Thonerde oder Kieselerde. Bisweilen enthält das Eisenerz noch Schwefel oder Arsenik, dann mufs es zuerst geröstet werden, um diese Stoffe als schweflige oder arsenichte Säure zu entfernen. — Die Ausschmelzung des Eisens geschieht in 20—40 Fufs hohen Oefen, welche ungefähr die Form eines abgestutzten Kegels haben, den sogenannten Hohöfen. — Das Eisenerz wird mit Kohle und einem Flufsmittel (Beschikung, Zuschlag) in diesen Oefen der heftigsten Weifsglühhitze ausgesetzt. Die Kohle nimmt den Sauerstoff des Eisenoxyds auf, bildet Kohlensäure und Kohlenoxydgas und reduzirt so das Metall, welches bei der hohen Temperatur schmilzt und sich in dem untersten Theil des Ofens sammelt. Der Zuschlag hat den Zwek mit der Gebirgsart eine leicht schmelzbare Schlake zu erzeugen, dadurch das Eisenoxyd von der Bergart zu trennen und in innigere Berührung mit der Kohle zu setzen. Um diesen Zwek zu erreichen, mufs die Natur des Zuschlags nach den Bestandtheilen der Gebirgsart eingerichtet werden. Ist das Eisenerz ein Thoneisenstein, so wird als Zuschlag kohlensaurer Kalk, Kalkstein, genommen; sind die Eisenerze quarzhaltig (kieselerdehaltig), so ist der Zuschlag Kalkstein und Thon. Die leicht schmelzbare Verbindung entsteht in diesen Fällen durch die Bildung von thonsaurem und kieselsaurem Kalk. — Wenn sich eine gehörige Quantität von geschmolzenem metallischem Eisen angesammelt hat, wird es gewöhnlich in kleine in den Sand gegrabene Kanäle abgelassen und kömmt dann unter dem Namen Gufseisen oder Roheisen in den Handel. — In diesem Zustande ist es noch bei weitem nicht rein. Es enthält Kohle, Mangan, Silicium, Schlake und öfters noch andere zufälligere Gemengtheile. Um diese fremden Stoffe zu entfernen, wird das Gufseisen auf den Hammerwerken einer weitern Operation unterworfen, welche das Frischen, oder der Frischprozefs heifst. — Dieses Frischen wird bei uns fast

immer auf folgende Weise vorgenommen: Man glüht das mit Kohle umgebene Gufseisen auf flachen Heerden unter beständigem Zuströmen von atmosphärischer Luft aus Blasbälgen. Der Sauerstoff verbindet sich vorzugsweise mit der Kohle des Roheisens, zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann mit dem Mangan, Silicium u. s. w., welche mit etwas oxydirtem Eisen und der Asche der als Brennmaterial gebrauchten Kohle zur Frischschlake zusammenschmelzen. Das Eisen entgeht hier gröfstentheils der Oxydation, weil die Kohle, welche dasselbe umgiebt, vermöge gröfserer Verwandtschaft den überschüfsigen Sauerstoff aufnimmt. Dieses gereinigte Eisen wird nun noch glühend unter dem grofsen Hammer in die Form von Stäben gebracht und dadurch die Kohle u. s. w., welche sich im Innern der Masse befindet, an der Luft oxydirt und die in das Eisen eingeschmolzene Schlake mechanisch herausgeprefst. — Das so erhaltene Stabeisen oder Schmiedeisen ist zwar noch nicht chemisch rein, nach Berzelius mit ungefähr ½ Procent Kohle, mit Spuren von Silicium, Mangan u. s. w. gemengt, aber zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken vollkommen brauchbar.

Eigenschaften. — Das Eisen ist bekanntlich von graulicher Farbe, glänzend, sehr hart und dehnbar. Sein gröstes spez. Gew. beträgt nach Broling 7,8439. Das Eisen zeichnet sich besonders durch seine Eigenschaft aus vom Magnete gezogen zu werden. Es schmilzt erst in der heftigsten Weifsglühhitze und zwar nach Makenzie bei 158° Wedgew. — An vollkommen trokner Luft verändert sich das Eisen in der Kälte nicht; an der feuchten Luft aber bedekt es sich bekanntlich schnell mit Eisenoxyd-Hydrat, es rostet. In der Glühhitze verwandelt es sich an der Luft in Eisenoxydul-Oxyd (Hammerschlag), und bei länger fortgesetztem Glühen in Oxyd. — Das Eisen zerlegt das Wasser in der Glühhitze. Es löst sich leicht unter Wasser-Zersetzung und Entwiklung von Wasserstoffgas in verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte auf

zu einer Flüssigkeit, welche die Charaktere der Eisenoxydul-Salze besitzt.

Sein Misch. Gew. beträgt: 33,9213.

Anwendung. — Das metallische Eisen findet im Zustande der feinsten Eisenfeile (*Limatura martis alcoholisata*) eine ausgedehnte medizinische Anwendung als kräftiges tonisches Mittel, als Stärkungs-Mittel der Verdauungsorgane. — Pharmaceutisch wird es zur Darstellung der offizinellen Eisenpräparate verwendet.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Eisen in zwei Verhältnissen zu Eisenoxydul und zu Eisenoxyd. Die Progression des Sauerstoffs ist 1. 1½.

Eisenoxydul.

Schwarzes Eisenoxyd. Eisenmohr. — *Ferrum oxydulatum nigrum. Aethiops martialis.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Oxyd scheint zuerst von Lemery 1735, als eigenthümlicher Körper unterschieden worden zu sein. In neuern Zeiten untersuchten es besonders Bucholz, Gay-Lussac und Berzelius. — Man trifft dieses Oxyd nicht im isolirten Zustande in der Natur an, sondern gemengt mit Eisenoxyd im Magneteisenstein, und mit Chromoxyd im Chromeisen, dann mit Säuren verbunden in mehreren Salzen, wovon das medizinisch wichtigste das saure kohlensaure Eisenoxydul ist, das sich in den sogenannten Stahlwassern findet. (S. S. 122.)

Bereitung. — Man hat diesen Körper bisher noch nicht im reinen Zustande isolirt erhalten. — Nach Bucholz sollte sich beim Leiten von Wasserdämpfen über glühendes metallisches Eisen reines Eisenoxydul bilden; allein nach den Versuchen von Gay-Lussac ist auch dieses ein Gemeng beider Oxyde, Eisenoxydul-Oxyd. — Zur Darstellung des offizinellen Eisenoxyduls giebt die preuſs. Pharm. folgende Vorschrift:

Eisenoxyd-Hydrat (braunes Eisenoxyd) wird mit so viel Baumöl zusammengerieben, daſs nur eine feuchte, nicht

schmierige, Mafse entsteht und dieses Gemeng während einer halben Stunde im bedekten Tiegel geglüht. Die obere weniger dunkle Schichte wirft man weg, und reibt den schwarzen Rükstand zum feinsten Pulver. — Dieses Präparat enthält, aufser etwas unzerlegt gebliebenem Eisenoxyd, noch Kohle beigemengt, welche bei der Auflösung des Oxyduls in verdünnter Salzsäure zurükbleibt. — Bei dieser Glühung wird das Oel zersetzt. Der Kohlenstoff und Wasserstoff desselben vereinigen sich mit dem zweiten Antheil Sauerstoff des Eisenoxyds, wodurch Eisenoxydul entsteht. Nur wenn man die Temperatur bis zum Weifsglühen steigerte, würde die überschüfsige Kohle auch einen Theil des Oxyduls zu metallischem Eisen reduziren.

Nach der Methode von Lemery modifizirt von Guibourt übergiefst man reine Eisenfeile in flachen Gefässen nur mit soviel Wasser, dafs die Masse feucht wird. Das Gemeng erwärmt sich; es bildet sich zuerst Eisenoxyd-Hydrat, Rost, aber bald geht die Farbe desselben durch wiederholtes Befeuchten und Umrühren der Masse in sammetschwarz über; es erzeugt sich Eisenoxydul-Oxyd. Nach 4 — 5 Tagen ist die Operation beendigt. Man trennt die zurükgebliebene Eisenfeile durch Schlemmen von dem schwarzen Oxyd, und troknet dieses schnell zwischen Fliefspapier und hierauf an einem lauwarmen Orte. — Diese Operation gelingt nach Guibourt am besten, wenn gröfsere Quantitäten von Eisenfeile wenigstens 8 Pfunde auf einmal oxydirt werden. — Das so dargestellte Präparat enthält zwar sehr veränderliche Mengen von Eisenoxydul und Oxyd, allein Geiger bemerkt ganz richtig, dafs es demungeachtet zum Arzneigebrauche sehr zu empfehlen sei, weil es eine lokere, leichte Beschaffenheit hat und sich darum schnell in Säuren löst und eine kräftige tonische Wirkung äufsert.

Eigenschaften. — Das Eisenoxydul der Offizinen ist ein schwarzes, durch Glühen bereitet mehr grauschwarzes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. Es wird noch vom Magnete gezogen, aber weniger kräftig als das metallische Eisen. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt

verwandelt es sich in Eisenoxyd-Hydrat. In der Hitze verändert es sich nicht. Es ist ganz unlöslich in Wasser. Das Eisenoxydul bildet mit Wasser ein weifses Hydrat, welches sich bei der Fällung der Eisenoxydulsalze mit Alkalien abscheidet, aber äufserst rasch Sauerstoff absorbirt und dadurch zuerst schmutziggrün, dann dunkelblaugrün und endlich braun wird. Diese Farben-Aenderungen rühren daher, dafs sich zuerst Gemenge von Eisenoxydul-Hydrat mit immer gröfsern Quantitäten von Eisenoxyd-Hydrat bilden, und dafs bei vollständiger Oxydation endlich braunes Eisenoxyd-Hydrat entsteht. — Das schwarze Eisenoxydul der Apotheken löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auf zu Flüssigkeiten, welche die Reactionen der Eisenoxydul-Oxyd Salze besitzen, d. h. der Gemenge eines Eisenoxydulsalzes mit einem Eisenoxyd-Salz.

Bestandtheile. — Das reine Eisenoxydul besteht nach Berzelius in 100 Theilen aus: 77,62 Eisen, 22,38 Sauerstoff. — 1 Misch. Gew. Eisen, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 43,9213. Das offizinelle Präparat aber enthält, wie schon bemerkt wurde, immer Eisenoxyd, und nach der ersten Methode bereitet noch etwas Kohle, endlich bisweilen, besonders nach dem zweiten Verfahren dargestellt, etwas metallisches Eisen, dessen Gegenwart durch die Entwiklung von Wasserstoffgas bei der Lösung in verdünnten Säuren erkannt wird.

Anwendung. — Das schwarze Eisenoxydul wird als kräftiges tonisches Mittel häufig medizinisch angewandt. Es hat den Vorzug vor dem metallischen Eisen, dafs es sich in der freien Salzsäure des Magens ohne Wasserstoffgas-Entwiklung auflöst, also kein Aufstofsen, keine Blähungen verursacht, welche manchmal den Kranken inkommodiren.

Die Verunreinigungen dieses Präparates sind bereits angegeben worden.

Eisenoxyd.

Rothes Eisenoxyd. — *Ferrum oxydatum rubrum. Crocus Martis adstringens.*

G e s c h i c h t e und natürliches Vorkommen. — Dieses Oxyd war schon dem Araber Dschaffar bekannt. In neuern Zeiten beschäftigten sich besonders mit Untersuchungen über dasselbe: Bucholz, Döbereiner, Stromeyer, Gay-Lussac und Berzelius. — Es ist schon erwähnt worden, dafs sich dieser Körper sehr häufig im Eisenglanz und Rotheisenstein, ferner als Hydrat im Brauneisenstein, endlich in mehreren Salzen in der Natur finde.

B e r e i t u n g. — Reines schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd (Eisenvitriol) wird in soviel Wasser aufgelöst, dafs die Flüssigkeit ziemlich stark verdünnt ist, und diese mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von unreinem kohlensaurem Kali (Potasche) so lange versetzt, als noch ein schmutzig grüner Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist ein Gemeng von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxyd-Hydrat und in der Flüssigkeit findet sich schwefelsaures Kali. Das Eisenoxyd des Eisenvitriols hat sich also, da es nicht fähig ist sich mit der Kohlensäure zu vereinigen, als reines Hydrat gefällt, während sich die Kohlensäure gasförmig entwikelte. Nur das Eisenoxydul des schwefelsauren Salzes bildete mit Kohlensäure kohlensaures Eisenoxydul. — Der Niederschlag wird auf dem Filter a n h a l t e n d mit heifsem Wasser ausgewaschen, um die letzten Spuren von schwefelsaurem und allenfalls überschüssigem kohlensaurem Kali möglichst zu entfernen. Man läfst hierauf den Rükstand, der während des Auswaschens eine braune Farbe angenommen hat, noch einige Zeit der Luft ausgesetzt. In diesem Zustande ist er E i s e n o x y d - H y d r a t, höchstens noch mit geringen Spuren von kohlensaurem Eisenoxydul. — Es ist folglich klar, dafs das Eisenoxydul des Niederschlags bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufnahm, wodurch die Kohlensäure, welche keine Verwandtschaft zu dem neugebildeten Eisenoxyd besitzt, ausgetrieben wurde. — Um dieses Hydrat in reines Eisenoxyd umzuwandeln, wird es im Tiegel geglüht.

E i g e n s c h a f t e n. — Braunrothes geruch- und ge-

schmakloses Pulver, im Eisenglanz in stahlgrauen oder dunkelbraunrothen Rhomboedern krystallisirend, luft- und feuerbeständig, nicht mehr magnetisch, unlöslich in Wasser ziemlich schwierig mit Säuren zu Eisenoxyd-Salzen verbindbar wegen seiner dichten kompacten Beschaffenheit.

Bestandtheile. — 69,22 Eisen, 30,78 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Eisen, 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff = 48,9213.

Anwendung. — Das reine Eisenoxyd wird mit Recht sehr selten als Arzneimittel benützt, weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit in der freien Säure des Magens nur eine schwache Wirkung auf den Organismus äufsert. Kräftig aber wirkt es in seiner Verbindung mit Wasser, welche wir besonders betrachten wollen, da sie für sich offizinell ist.

Eisenoxyd-Hydrat. Braunes Eisenoxyd. — *Hydratum ferri oxydati. Ferrum oxydatum fuscum. Crocus Martis aperitivus.* — (Sehr unrichtig wird dieser Körper auch manchmal kohlensaures Eisen, *Ferrum carbonicum* genannt.)

Die Darstellung dieses Präparates wurde schon oben bei der Bereitung des Eisenoxydes angegeben.

Das Eisenoxyd-Hydrat ist eine dunkelbraune, glänzende Masse, oder ein zartes braunes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. Es giebt in der Glühhitze sein Hydratwasser ab. In Säuren löst es sich, wegen seinem geringen Aggregat-Zustande, viel leichter auf, als das reine Eisenoxyd. — Nach L. Gmelin enthält das bei 100° getroknete Hydrat 1 Misch. Gew. Oxyd und 1 Misch. Gew. Wasser.

Man gebraucht diese Verbindung öfters als tonisches Mittel. Sie wirkt kräftig wegen der leichten Löslichkeit in Säuren. — Pharmaceutisch wird dieses Hydrat zur Darstellung des essigsauren Eisenoxyds angewandt.

Mit dem Wasserstoff und Stikstoff vereinigt sich das Eisen nicht. — Mit dem Chlor bildet es zwei Verbindungen, doppelt und dreifach Chloreisen, welche beide offizinell sind.

Doppelt Chloreisen.

Salzsaures Eisenoxydul. — *Ferrum bichloratum. Ferrum muriaticum oxydulatum.*

Geschichte. — Dieses Chlormetall wurde zuerst von J. Davy rein dargestellt und später besonders von Thenard, Gay-Lussac und Pagenstecher untersucht. — In der Natur findet sich diese Verbindung nicht.

Bereitung. — Das doppelt Chloreisen wird am einfachsten auf folgende Weise bereitet: Man löst metallisches Eisen, in kleinen Stükchen oder als Feile, bei gelinder Wärme in wäſsriger Salzsäure auf, so daſs gegen das Ende der Operation Ueberschuſs von Eisen vorhanden ist. Dieſs hat den Zwek, eine Verbindung zu gewinnen, die möglichst wenig freie Salzsäure enthält. Die Lösung des Eisens geschieht unter reichlicher Entwiklung von Wasserstoffgas. Es vereinigt sich somit das Chlor der Salzsäure mit dem Metall, und der Wasserstoff wird frei. — Die Flüssigkeit wird, nachdem sie filtrirt ist, entweder ruhig zum Krystallisiren hingestellt, oder nach der Vorschrift der preuſs. Pharmacopoe zur Trokne eingedampft.

Eigenschaften. — Das doppelt Chloreisen bildet im reinen Zustand weiſse Schuppen oder Blättchen. Das in den Offizinen vorräthig gehaltene Chlorid hat von der Einwirkung der Luft meistens eine hellgrüne Farbe, enthält freie Salzsäure und besitzt einen sauren und adstringirenden Geschmak. Die grüne Farbe des Präparates der Offizinen rührt daher, daſs unter Mitwirkung des doppelt Chloreisens der Wasserstoff der freien Salzsäure sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser vereinigt, wodurch sich eine gewisse Menge dreifach Chloreisen erzeugte. Beim längeren Aussetzen an die Luft scheidet sich aus der Verbindung Eisenoxyd-Chloreisen (basisches Haloidsalz) als braungelbes Pulver ab. — Das doppelt Chloreisen verflüchtigt sich in verschlossenen Gefässen bei starker Rothglühhitze. Es zerflieſst an der Luft und löst sich folglich sehr leicht in

Wasser auf. Auch in Weingeist ist es löslich. Eine solche Lösung von 1 Theil doppelt Chloreisen in 7 Theilen rectificirtem Weingeist ist offizinell unter der Benennung *Tinctura ferri muriatici oxydulati.* Sie mufs in sehr gut verschlossenen und vollkommen gefüllten Gläsern aufbewahrt werden, damit sich das Präparat nicht durch die Luft zum Theil in dreifach Chloreisen umwandle. — Die Lösungen des doppelt Chloreisens zeigen neben der Chlor-Reaction jene der Eisenoxydul- oder der Eisenoxyduloxyd-Salze.

Bestandtheile. — 46,57 Eisen, 53,43 Chlor, nach J. Davy. — 1 Misch. Gew. Eisen, 2 Misch. Gew. Chlor. — Das offizinelle Präparat enthält noch Hydratwasser.

Anwendung. — Man gebraucht das doppelt Chloreisen, theils für sich theils in der angeführten Tinctur als kräftiges tonisches Mittel. — Es darf nicht gleichzeitig mit den Substanzen verordnet werden, welche ich bei den Reactionen der Eisensalze anführen werde.

Dreifach Chloreisen.

Salzsaures Eisenoxyd. Rothes salzsaures Eisen. — *Ferrum trichloratum. Ferrum muriaticum oxydatum. Ferrum muriaticum rubrum. Sal martis muriaticum*

Geschichte. — Das erste genaue Verfahren zur Darstellung dieses schon im 17ten Jahrhundert bekannten Körpers beschrieb Klaproth 1784. In neuern Zeiten beschäftigten sich ferner mit der Bereitung desselben: Trommsdorff, Grindel, Roloff und Bucholz und die genaueste Analyse lieferte J. Davy. — In der Natur kömmt auch diese Chlorverbindung nicht vor.

Bereitung. — Zum medizinischen und pharmaceutischen Gebrauche stellt man dieses Präparat am zwekmäfsigsten nach Bucholz auf folgende Weise dar: 1 Unze reine Eisenfeile wird bei gelinder Wärme in 6 Unzen Salzsäure von 1,14—1,175 spez. Gew. aufgelöst. Zu dieser Lösung von doppelt Chloreisen setzt man noch 2 Unzen Salzsäure,

erhitzt sie hierauf bis zum Sieden und mischt nun Salpetersäure in kleinen Portionen hinzu, so lange diese noch ein Aufwallen und Entwiklung von rothen Dämpfen bewirkt, oder bis die Flüssigkeit die Reactionen eines reinen Eisenoxyd-Salzes zeigt, namentlich von rothem Cyaneisenkalium nicht mehr blau gefärbt wird. — Die Salpetersäure mufs immer nur sehr vorsichtig, in kleinen Portionen zugesetzt werden, weil bei Zusatz von gröfsern Quantitäten derselben ein so heftiges und plötzliches Aufschäumen der Flüssigkeit erfolgt, dafs diese aus den Gefäfsen übersteigt. Wegen diesem leichten Aufschäumen der Masse ist es überhaupt zu rathen, dafs man zu dieser Operation sehr geräumige Abrauchschalen oder Kolben nehme. — Die Lösung wird nun bis beinahe zur Syrupskonsistenz eingedampft, und hierauf bei sehr gelinder Wärme so weit verdunstet, dafs ein Tropfen auf einem kalten Körper zur festen Masse gesteht. In diesem Zustande läfst man die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren erkalten, und bringt den festen Rükstand sogleich in ein gut schliefsendes Gefäfs. — Wenn sich während des Eindampfens Eisenoxyd absetzt, so mufs dieses immer wieder durch vorsichtiges Zutröpfeln von Salzsäure gelöst werden. — Aus der syrupdiken Lösung kann man auch durch Hinstellen derselben an einen warmen troknen Ort nadelförmige Krystalle oder sechsseitige Säulen erhalten.

Theorie. — Bei der Lösung des metallischen Eisens in Salzsäure bildet sich zuerst doppelt Chloreisen auf die schon bekannte Weise. Vermischt man nun die Lösung desselben mit Salzsäure, erhitzt und setzt dann Salpetersäure zu, so bildet diese mit der freien Salzsäure Königswasser (S. 174). Das dadurch frei gewordene Chlor vereinigt sich nun mit dem doppelt Chloreisen zum höhern Chlorid, zum dreifach Chloreisen.

Eigenschaften. — Dunkelrothbraune feste Masse, oder dunkel pomeranzengelbe Nadeln und sechsseitige Säulen, von äusferst herbem, adstringirendem Geschmak. — Bei der

Erhitzung in verschlossenen Gefäfsen sublimirt sich das dreifach Chloreisen zum Theil in dunkel gelbrothen Blättchen, die wasserfreie Verbindung. An der Luft zerfliefst es sehr leicht zu einer diklichen Flüssigkeit, dem *Oleum Martis* der ältern Chemiker. Die wäfsrige Lösung entwikelt in der Siedhitze Salzsäure und bildet einen braunrothen Bodensatz von Eisenoxyd-Chloreisen. — Auch in Alkohol und Aether löst sich das dreifach Chloreisen. Am Sonnenlichte wird diese Lösung gebleicht, erhält aber im Schatten ihre Farbe wieder. Die Auflösung des dreifach Chloreisens in einem Gemisch von Alkohol und Aether ist offizinell unter der Benennung: *Tinctura ferri muriatici aetherea. Tinctura nervina Bestuscheffii.*

Ueber die Bereitung dieser von dem russischen Grafen Bestuscheff zuerst dargestellten Tinktur, die auch längere Zeit unter dem Namen Lamottes Tropfen als Geheimmittel verkauft wurde, giebt es eine Menge verschiedenartiger Vorschriften. Die einfachste und gebräuchlichste ist folgende: 1 Theil gepulvertes dreifach Chloreisen wird mit 4 Theilen Schwefeläther gerüttelt. Zu dieser Lösung setzt man hierauf 8 Theile höchst rektificirten Weingeist und wenn die Flüssigkeit trüb ist, wegen dem Gehalt des Chloreisens an Eisenoxyd-Chloreisen, so läfst man dieses sich ablagern und giefst die Lösung über demselben ab. Gewöhnlich wird die Tinktur noch am Sonnenlichte ausgebleicht. Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, dafs diese letztere Operation nicht nothwendig ist. — Sowohl diese Tinktur als die wäfsrige Lösung des dreifach Chloreisens charakterisirt sich besonders durch die Reaction auf Chlor und Eisenoxyd-Salze.

Bestandtheile. — Das reine wasserfreie dreifach Chloreisen enthält nach J. Davy: 35,1 Eisen, 64,9 Chlor. — 1 Misch. Gew. Eisen, 3 Misch. Gew. Chlor.

Die Anwendung dieses Präparates ist ganz analog jener des doppelt Chloreisens.

Das dreifach Chloreisen bildet mit salzsaurem Ammoniak

ein salzartiges Gemeng, das als offizinell hier näher betrachtet werden mufs.

Chloreisen-Salmiak.

Salzsaures Eisenoxyd-Ammoniak. Eisenhaltige Salmiakblumen. — *Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum. Flores salis ammoniaci martialis.*

Geschichte. — Schon Basilius Valentinus kannte dieses Präparat. Wiegleb gab 1770 das erste zwekmäfsige Verfahren zur Bereitung desselben an, welches später besonders von Schiller, Roloff, Bucholz und Geiger verbessert wurde.

Bereitung. — Nach der Methode von Bucholz wird ein Gemeng von 16 Theilen salzsaurem Ammoniak und 1 Theil dreifach Chloreisen in 48 Theilen kochendem Wasser gelöst, und die Lösung bei gelinder Wärme zur Trokne eingedampft. Bisweilen wird dieser trokne Rükstand noch der Sublimation unterworfen.

Eigenschaften. — Feste dunkel pomeranzengelbe Masse, von stechendem, zusammenziehendem Geschmak. Wenn das Präparat sublimirt wurde besitzt es ein strahliges krystallinisches Gefüge, und beim ruhigen Hinstellen seiner konzentrirten Lösung krystallisirt es in Rhomboedern. An der Luft wird es feucht. Es löst sich ungefähr in 3 Theilen kaltem Wasser. Durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren wird es vollständig zerlegt, so dafs reiner Salmiak sich ausscheidet und das Chloreisen in der Mutterlauge gelöst bleibt. Auch durch Behandeln mit Alkohol zerfällt es in seine Bestandtheile, Chloreisen wird gelöst und das salzsaure Ammoniak, als sehr schwerlöslich in Alkohol, bleibt gröfstentheils ungelöst zurük. Aus diesen Zersetzungen durch blofse indifferente Lösungsmittel ergiebt sich wohl mit Sicherheit, dafs dieses Präparat ein blofses Gemeng nicht aber eine chemische Verbindung sei. — Seine Gegenwart läfst sich theils durch die Zersetzung mit Alkohol, theils durch die

unmittelbare Reaktion auf Chlor, Ammoniak und Eisenoxydsalze leicht erkennen.

Anwendung. — Man gebraucht den Chloreisen-Salmiak, der durch seine Bestandtheile eine gedoppelte Wirkung äufsert, als Reizmittel der Nerven und Schleimhäute und als tonisches Mittel. — Ehemals wurde von diesem Präparate eine alkoholische Lösung unter dem Namen *Tinctura aperitiva* bereitet. Es ist aus dem Obigen klar, dafs diese Tinktur fast blofs Chloreisen und nur äufserst wenig salzsaures Ammoniak enthält und dafs sie also zwar als tonisches Mittel wirkt, aber nicht zugleich als Reizmittel.

Die Verbindungen des Eisens mit Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen sind nicht offizinell.

Mit dem Schwefel bildet dieses Metall drei Verbindungen einfach, anderthalb und doppelt Schwefeleisen.

Einfach Schwefeleisen findet sich in der Natur, mit etwas doppelt Schwefeleisen gemengt, im Magnetkies. — Man erhält es künstlich, als grauschwarze Masse, durch Glühen von gleichen Theilen Eisenfeile und gestofsenem Schwefel im bedekten Tiegel. Diese künstlich dargestellte Verbindung wird pharmaceutisch zur Bereitung der Hydrothionsäure angewendet.

Das anderthalb Schwefeleisen ist ohne alle medizinische Wichtigkeit und von dem doppelt Schwefeleisen wiederhohle ich nur sein häufiges natürliches Vorkommen als Schwefelkies, dessen nähere Beschreibung in die Mineralogie gehört.

Mit dem Kohlenstoff bildet das Eisen den Stahl und das Gufseisen, welche beide Verbindungen, da sie blofs technisches Interesse haben, hier übergangen werden müfsen. Ich erwähne davon nur, dafs sie sich vom Stabeisen dadurch unterscheiden, dafs sie durch Betröpfeln mit Salpetersäure einen schwarzen Flek bilden, indem Kohle frei wird, und dafs sie bei der Lösung in Säuren Kohle zurüklassen.

Ob das Eisen sich auch mit dem Bor vereinigen könne ist noch zweifelhaft.

Legirungen.

Mit Kalium, Barium, Calcium, Magnesium, Alumium, Glycium, Silicium, Arsenik, Antimon, Mangan, Chrom, Titan (?), Tantal, Molybdän, Zink, Zinn, Uran, Kobalt, Nikel, Kupfer, Wismuth, Blei, Queksilber, Silber, Gold, Platin, Osmium, Palladium und Rhodium.

Eisen-Salze.

Die beiden Oxyde des Eisens sind Salzbasen. Es existiren also zwei Gattungen von Sauerstoff-Salzen des Eisens Eisenoxydul- und Eisenoxyd-Salze.

Eisenoxydul-Salze.

Im reinen Zustande sind sie farblos oder weifs. Wenn sie aber auch nur sehr kurze Zeit der Luft ausgesetzt werden färben sie sich grün, indem ein Antheil Eisenoxydul Sauerstoff absorbirt und sich dadurch ein Eisenoxyd-Salz beimengt. Die Eisenoxydulsalze besitzen einen sehr herben zusammenziehenden Geschmak, und zeigen gegen die Reagentien folgendes Verhalten:

Hydrothionsäure verändert sie nicht, aufser wenn sie eine schwache Säure enthalten, dann bildet sich ein schwarzer Niederschlag von einfach Schwefeleisen. — Schwefelnatrium fällt die Eisenoxydul-Salze schwarz, einfach Schwefeleisen. — Cyaneisen-Kalium bewirkt einen weifsen Niederschlag, doppelt Cyaneisen, der an der Luft sehr schnell hellblau und dann dunkelblau wird, indem er sich mit Berlinerblau mengt. — Aetzkali oder Ammoniak fällen diese Salze weifs, Eisenoxydul-Hydrat, der Niederschlag wird aber fast im Momente der Fällung schmutzig grün und endlich braun, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft. — Schon diese gewöhnlichen Reagentien auf Metalle zeigen ein charakteristisches Verhalten gegen die Eisenoxydul-Salze. Durch die Anwendung folgender eigenthümlicher Prüfungs-

mittel wird dann ihre Gegenwart noch vollends aufser allen Zweifel gesetzt: Dreifach Cyaneisen-Kalium (rothes Cyaneisen-Kalium; blausaures Eisenoxyd-Kali) bewirkt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von reinem Berlinerblau. — Schwefelcyan-Kalium verändert diese Salze nicht, wenn sie aber nur kurze Zeit an die Luft gestellt werden entsteht eine rothe Färbung durch Bildung von dreifach Schwefelcyan-Eisen. — Gallusaufgufs bringt ebenfalls in den reinen Eisenoxydul-Salzen keine Veränderung hervor; enthalten sie aber durch Aussetzen an die Luft etwas Eisenoxyd-Salz, so werden sie von Gallusaufgufs mehr oder weniger dunkelblau gefärbt, gallussaures Eisenoxyd gemengt mit Gerbestoff-Eisenoxyd.

Eisenoxyd-Salze.

Sie besitzen eine braune Farbe und einen sehr adstringirenden Geschmak. — Hydrothionsäure bildet darin einen weifsen Niederschlag von Schwefel und reduzirt sie zu Eisenoxydul-Salzen. Der Wasserstoff der Hydrothionsäre vereinigt sich nemlich mit dem zweiten Antheil Sauerstoff des Eisenoxyds, wodurch einerseits Eisenoxydul entsteht und andererseits Schwefel frei wird. — Schwefelnatrium bewirkt in kleiner Menge zugesetzt ebenfalls einen weifsen Niederschlag von Schwefel und reduzirt das Oxydsalz zum Oxydulsalz, während das Natrium Sauerstoff aus dem Eisenoxyd aufnimmt und sich ein Natronsalz erzeugt. Wird nun Ueberschufs von Schwefelnatrium zugemischt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, indem nemlich durch Zersetzung des Eisenoxydulsalzes einfach Schwefeleisen sich fällt. — Cyaneisen-Kalium bildet in den Eisenoxydsalzen einen reichlichen dunkelblauen Niederschlag, doppelt mit dreifach Cyaneisen, reines Berlinerblau. — Aetzkali oder Ammoniak fällt diese Salze braun, Eisenoxyd-Hydrat. — Rothes Cyaneisen-Kalium bewirkt keine Veränderung, höchstens eine etwas dunklere Färbung. — Schwefelcyan-Kalium bildet in den Eisenoxyd-Salzen eine blutrothe Färbung, ohne Nieder-

schlag, dreifach Schwefelcyaneisen. — Gallusaufgufs fällt sie dunkel schwarzblau mit einem Stich ins violette, gallussaures mit Gerbestoff-Eisenoxyd (Tinte).

Es geschieht sehr häufig, dafs in den Offizinen Gemenge eines Eisenoxydulsalzes mit einem Eisenoxydsalze (sog. Eisenoxyduloxyd-Salze) vorkommen. Diese besitzen meistens eine grüne Farbe, werden von ätzenden Alkalien schmutzig grün niedergeschlagen und geben mit den übrigen Reagentien durch verschiedene Farben-Nuancirungen zu erkennen, ob das Oxydul- oder das Oxyd-Salz vorherrscht.

Es ergiebt sich aus den angeführten Reactionen, dafs die Eisensalze nicht mit Schwefel-Präparaten, mit Alkalien und mit gallussäure- oder gerbestoffhaltigen organischen Substanzen zu gleicher Zeit verordnet werden dürfen. Ebenso ist zu vermeiden der gleichzeitige Gebrauch von einfach kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, von Bittererde und kohlensaurer Bittererde, von Seife und bernsteinsaurem Ammoniak.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Eisenvitriol. Grüner Vitriol. Kupferwasser. — *Ferrum sulphuricum (oxydulatum). Vitriolum ferri s. Martis. Vitriolum viride.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses wie es scheint schon den alten Völkern bekannte Salz wurde in neueren Zeiten besonders von Kirwan, Thomson und Berzelius untersucht. — Es findet sich in der Natur, durch Zersetzung des Schwefelkieses und Wasserkieses gebildet, theils im festen Zustande, theils in Grubenwassern aufgelöst.

Bereitung. — Zu medizinischen Zweken wird dieses Salz immer direct bereitet, indem man nemlich in Schwefelsäure, welche mit beiläufig vier Gewichtstheilen Wasser verdünnt ist, solange Eisenfeile oder metallisches Eisen in kleinen Stükchen einträgt, bis endlich keine Wasserstoffgas-Entwiklung mehr statt findet und das Eisen ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird schnell filtrirt und krystallisirt. — Es

ist überflüssig die Theorie dieser Operation, welche schon bei der Wasserstoffgas-Bereitung vorkam, nochmals anzuführen.

Das im Grofsen, technisch dargestellte schwefelsaure Eisenoxydul ist immer so unrein, dafs es zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken nicht verwendet werden darf. Ich erwähne daher diese technische Bereitung nur ganz kurz. Man bedient sich hiezu des natürlichen Schwefeleisens. Dieses Mineral wird gewöhnlich in Haufen aufgeschichtet und unter öfterem Besprengen mit Wasser längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Der Schwefel sowohl als das Eisen nehmen Sauerstoff auf und das Schwefeleisen überzieht sich mit einer Kruste von Eisenvitriol. Dieser wird im Wasser gelöst und krystallisirt. — Manchmal werden die Kiese, vor der Oxydation an der Luft, noch gelinde geröstet.

Eigenschaften. — Das reine, wasserhaltige schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in farblosen oder weifsen schiefen rhombischen Säulen. Das in den Offizinen und im Handel vorkommende Salz ist immer von theilweiser Oxydation mehr oder weniger lebhaft grün gefärbt. Es hat keinen Geruch, einen säuerlichen adstringirenden Geschmak und reagirt sauer. An der Luft verwittert dieses Salz und verwandelt sich hiebei unter Aufnahme von Sauerstoff zum Theil in schwefelsaures Eisenoxyd. Bei erhöhter Temperatur wird es zuerst zu einer weifsen Masse, wasserleerem schwefelsaurem Eisenoxydul, dann zerlegt es sich fast vollständig in Schwefelsäure, mit etwas schwefliger Säure und Sauerstoffgas, welche sich verflüchtigen, und einen rothen Rükstand von Eisenoxyd gemengt mit etwas unzerlegt gebliebenem schwefelsaurem Eisenoxyd (Colcothar. Englisch Roth). — Im Wasser ist dieses Salz sehr leicht löslich. Nach den sorgfältigen Versuchen von Rudolph und Wilhelm Brandes lösen 100 Theile Wasser bei 10° C. 60,8, bei 15° C. 69,8, bei 25°C. 115,1 und in der Siedhitze 332,9 Theile auf. In Alkohol ist es unlöslich. — Die übrigen Charaktere des offi-

zinellen Eisenvitriols sind die der schwefelsauren und der Eisenoxyduloxyd - Salze.

Bestandtheile. — 25,7 Eisenoxydul, 28,9 Schwefelsäure, 45,4 Wasser nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Eisenoxydul, 1 Misch. Gew. Schwefelsäure, 6 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Der Eisenvitriol der Offizinen bringt, besonders wegen seiner sauren Reaction, leicht eine scharfe, ätzende, Wirkung auf die Verdauungsorgane hervor, und wird darum ziemlich selten als tonisches Mittel innerlich angewandt. Am häufigsten gebraucht man ihn noch als kräftiges *Adstringens* gegen passive Blutflüsse und chronische Schleimflüsse, dann gegen den Bandwurm.

Verunreinigungen. — Der käufliche, technisch dargestellte Eisenvitriol enthält gewöhnlich schwefelsaures Kupferoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, schwefelsaure Thonerde, Bittererde oder schwefelsauren Kalk.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Dieses Salz findet eine sehr ausgedehnte und wichtige Anwendung in den sog. Eisen- oder Stahlwassern, in welchen es als saures kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst ist. — Die Charactere dieser Mineralwasser sind schon früher, S. 122 angegeben worden. — Die zwekmäſsigste und einfachste Methode solche Eisenwasser *ex tempore* nachzubilden hat Döbereiner beschrieben. Man mischt in eine Badewanne, welche 200 — 250 Maaſse Wasser faſst, 380 Grane gemeine Schwefelsäure und 516 Grane reines schwefelsaures Eisenoxydul in der nöthigen Menge Wasser gelöst. Zu dieser Mischung gieſst man unter Umrühren eine Lösung von 840 Granen reinem einfach kohlensaurem Kali in 4 — 6 Theilen Wasser. — Bei der Aufeinanderwirkung dieser Stoffe zersetzen sich das schwefelsaure Eisenoxydul und das kohlensaure Kali wechselseitig, so daſs schwefelsaures Kali und kohlensaures Eisenoxydul entsteht. Es ist aber mehr

kohlensaures Kali vorhanden, als zur vollständigen Zerlegung des Eisenvitriols nothwendig ist. Auf dieses überschüssige kohlensaure Kali wirkt nun die zugesetzte freie Schwefelsäure; sie bildet schwefelsaures Kali und treibt die Kohlensäure aus. Diese freie Kohlensäure erzeugt endlich mit dem kohlensauren Eisenoxydul saures kohlensaures Eisenoxydul, welches sich in der Flüssigkeit auflöst.

In neuern Zeiten haben mehrere, besonders englische, Aerzte festes einfach kohlensaures Eisenoxydul (*Ferrum carbonicum*) zur medizinischen Anwendung empfohlen. Dieses Salz soll bereitet werden durch Fällung einer frisch ausgekochten, luftfreien und noch heifsen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer ähnlichen Lösung von kohlensaurem Kali, Auswaschen des Präparates in verschlossenen Gefäfsen mit frisch ausgekochtem Wasser, indem man das kohlensaure Eisenoxydul sich ablagern läfst und die Flüssigkeit darüber zu wiederhohltenmalen decantirt, endlich Trocknen durch schnelles Pressen zwischen Fliefspapier und bei einer Temperatur, welche sich der Siedhitze nähert. — Es ergiebt sich schon aus dem früher Erwähnten, dafs es auch durch diese Vorsichtsmaafsregeln und ähnliche nicht gelingen kann ein reines kohlensaures Eisenoxydul zu erhalten, dafs das Präparat durch die oxydirende Wirkung der Luft immer mit mehr oder weniger Eisenoxyd-Hydrat gemengt werden mufs. Aus diesem Grunde möchte es wohl am besten sein, statt des sog. kohlensauren Eisenoxyduls geradezu das Eisenoxyd-Hydrat anzuwenden, welches gewifs ganz dieselbe Wirkung hervorbringt. Die unbedeutende Entwiklung von Kohlensäure im Magen bei der Lösung des nur wenig kohlensaures Eisenoxydul haltenden offizinellen Präparates, kann unmöglich die Wirkung desselben wesentlich modifiziren. (Man sehe über diesen Gegenstand: Pettenkofer und Buchner, in Buchners Repertor. XXVIII. 377 und 397, und in Geigers Magaz. f. Pharm. XXVI. 271. — Ferner: Moldenhawer, in Geigers Magaz. XXXI. 220.)

Cyansalze des Eisens.

Das Cyaneisen hat die Eigenschaft mit andern Cyanmetallen Salze zu bilden, analog den Chlormetallen, den Jodmetallen, Schwefelmetallen u. s. w., welche ebenfalls sich untereinander zu verbinden fähig sind. Einige dieser Cyansalze müssen, als offizinell, hier näher betrachtet werden. Ich werde über diese Cyansalze kurz sein, da sie fast nur pharmaceutisches Interesse besitzen.

Cyaneisen-Kalium.

Blausaures Eisenkali. Blausaures Eisenoxydul-Kali. Eisenblausaures Kali. Blutlaugensalz.

Bereitung. — Man mischt zu einer kochenden Lösung von einfach kohlensaurem Kali solange gepulvertes Berlinerblau aus dem Handel, als dieses sich noch entfärbt, filtrirt die Flüssigkeit und krystallisirt sie. Auf dem Filter bleibt Eisenoxyd-Hydrat zurük. — Die Hauptbestandtheile des käuflichen Berlinerblaus sind: doppelt Cyaneisen verbunden mit dreifach Cyaneisen. Von diesen beiden Körpern wird durch die Wirkung des kohlensauren Kalis nur das dreifach Cyaneisen zerlegt. Das Cyan desselben vereinigt sich mit dem Kalium des kohlensauren Kalis zu Cyankalium und dieses bildet dann mit dem doppelt Cyaneisen ein auflösliches Cyansalz, das Cyaneisen-Kalium. Der Sauerstoff des zerlegten Kalis verbindet sich mit dem Eisen des dreifach Cyaneisens zu Eisenoxyd-Hydrat und die Kohlensäure des kohlensauren Kalis entweicht, da sie sich bekanntlich nicht mit dem Eisenoxyd verbinden kann. — Im Grofsen erhält man dieses Salz gewöhnlich auf folgende Weise: Man bereitet zuerst Cyan-Kalium, indem man kohlensaures Kali mit thierischen Stoffen (getroknetem Blut, Hornspähnen, Muskeln, Sehnen u. s. w.) glüht und den Rükstand mit heifsem Wasser auslaugt. Zu dieser Lösung, der sog. Blutlauge, setzt man hierauf eine geringe Quantität einer frisch berei-

teten Eisenvitriol-Lösung und krystallisirt. Es ist klar, dafs bei dem Zusatz des schwefelsauren Eisenoxyduls ein Theil Cyankalium schwefelsaures Kali und doppelt Cyaneisen bildet, und dafs sich dieses dann mit dem unzersetzt gebliebenen Cyankalium zum Cyansalze vereinigt.

Eigenschaften. — Das Cyaneisenkalium krystallisirt in citronengelben rechtwinkligen Tafeln und Säulen, öfters mit abgestumpften Eken und Kanten, ohne Geruch und von eigenthümlichem etwas stechendem, süfslich bitterlichem Geschmak. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, bei ungefähr 40° C. aber verwittert es. In starker Glühhitze erleidet das Cyaneisen dieses Salzes eine vollständige Zersetzung unter Bildung verschiedener Produkte, das Cyankalium aber bleibt unzerlegt und läfst sich durch Wasser aus dem Rükstande der Glühung ausziehen. — Das Cyaneisenkalium löst sich in ungefähr 4 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist es unlöslich; es wird vielmehr aus seiner wäfsrigen Lösung durch Ueberschufs von Alkohol weifs niedergeschlagen, als wasserfreies Cyaneisenkalium. — Wir wissen bereits, dafs dieses Cyansalz in den Lösungen der meisten Metalle Niederschläge hervorbringt. Diese sind ebenfalls Cyansalze und bestehen immer aus doppelt Cyaneisen verbunden mit einem anderen Cyanmetall. Wenn z. B. eine Lösung von dreifach Chloreisen mit Cyaneisen-Kalium gemischt wird, so bildet sich Chlorkalium und dreifach Cyaneisen, welches sich dann mit dem doppelt Cyaneisen des Cyaneisen-Kaliums verbindet und einen dunkelblauen Niederschlag hervorbringt.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Berzelius enthält dieses Salz in 100: 37,11 Kalium 12,85 Eisen, 37,22 Cyan und 12,82 Wasser. — Oder 1 Misch. Gew. doppelt Cyaneisen, 2 Misch. Gew. doppelt Cyankalium und 6 Misch Gew. Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz sehr häufig in der Pharmacie als Reagens auf Metalle, dann zur Berei-

tung der Blausäure, des rothen Cyaneisenkaliums und des reinen Berlinerblaus.

Verunreinigung. — Das im Handel vorkommende Cyaneisenkalium enthält gewöhnlich etwas schwefelsaures Kali und fällt daher Chlorbarium und salpetersauren Baryt. Diese Verunreinigung ist für die pharmaceutischen Zweke ziemlich gleichgültig, vorausgesetzt, dafs keine zu grofse Menge dieses fremden Salzes in dem Präparat enthalten sei.

Dreifach Cyaneisen-Kalium.

Rothes Cyaneisenkalium. Blausaures Eisenoxyd - Kali. Rothes blausaures Eisenkali.

Bereitung. — Dieses von L. Gmelin entdekte Cyansalz wird auf folgende Weise gewonnen: Man leitet in eine Lösung von Cyaneisen-Kalium solange einen Strom von Chlorgas bis die Flüssigkeit eine schwarzgrüne Farbe erhalten hat und reines dreifach Chloreisen nicht mehr blau niederschlägt. Hierauf wird sie rasch eingedampft, von dem niedergefallenen Berlinerblau abfiltrirt und zum Krystallisiren hingestellt. — Das Chlor bildet mit einem Antheil Kalium des Cyaneisenkaliums Chlorkalium; das dadurch frei gewordene Cyan vereinigt sich mit dem doppelt Cyaneisen zu dreifach Cyaneisen und dieses bildet mit unzersetzt gebliebenem Cyankalium das dreifach Cyaneisen-Kalium. Ein Antheil Chlor erzeugt ferner mit einer Portion Cyaneisen Chloreisen und durch die Reaction desselben auf das Cyaneisen-Kalium fällt sich Berlinerblau.

Eigenschaften. — Hyacinthrothe vierseitige Säulen mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt, ohne Geruch, von etwas herbem salzigem Geschmak; löslich in 3,8 kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Lösung fällt die Eisenoxydulsalze dunkelblau, in den Eisenoxydsalzen bringt sie blofs eine braune Färbung, ohne Niederschlag, hervor.

Bestandtheile. — Nach L. Gmelin enthält dieses Salz 2 Misch. Gew. dreifach Cyaneisen und 3 Misch. Gew. doppelt Cyan-Kalium.

Anwendung. — Man gebraucht das dreifach Cyaneisen-Kalium nur pharmaceutisch als Reagens auf Eisenoxydulsalze.

Doppelt-dreifach Cyaneisen.

Cyaneisen. Blausaures Eisenoxyduloxyd. Reines Berlinerblau. Pariserblau. — *Ferrum borussicum. Coeruleum berolinense purum.*

Bereitung. — Mit Uebergehung der nicht hieher gehörigen technischen Darstellung des Berlinerblaus beschränke ich mich darauf seine Bereitung im reinen Zustande zum medizinischen Gebrauche anzugeben. Man versetzt eine verdünnte Lösung von dreifach Chloreisen so lange mit einer Lösung von Cyaneisen-Kalium, als sich, nach bereits angegebener Theorie, noch ein blauer Niederschlag bildet. Dieser wird ausgewaschen und getroknet.

Eigenschaften. — Feste, derbe, dunkelblaue Masse, geruchlos, geschmaklos, unlöslich im Wasser, beim Erhitzen an der Luft verglimmend unter Bildung eines Rükstandes von Eisenoxyd, sich beim Behandeln mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali in Eisenoxyd-Hydrat und Cyaneisen-Kalium verwandelnd.

Bestandtheile. — 3 Misch. Gew. doppelt Cyaneisen und 4 Misch. Gew. dreifach Cyaneisen, nach Berzelius.

Anwendung. — Man hat dieses Cyansalz in neuern Zeiten als fiebervertreibendes und tonisches Mittel, dann auch gegen die Epilepsie empfohlen. Pharmaceutisch benützt man das unreine käufliche Berlinerblau zur Gewinnung von Cyaneisen-Kalium und Cyanqueksilber. Zu medizinischen Zweken darf dieses unreine, Thonerde haltende Präparat aus dem Handel nicht verwendet werden.

Metallisches Eisen: Rinmann, Geschichte des Eisens; übers. von Georgi. Berlin 1785. — Karsten, Handbuch der Eisenhüttenkunde. Halle 1816. — Blumhof, Versuch einer Encyclopädie der Eisenhüttenkunde. 4 Bde. Gießen 1816 — 1821.

Eisenoxyde: Bucholz, Gehlens Journ. neue Reihe, III. 696 — Gay-Lussac: Ann. de Chim. LXXX. 163. u. Ann. de Chim. et de Phys. I. 33. — Berzelius: Gilb. Annal. XXXVII. 296 u.

XLII. 277. Ferner: Ann. de Chim. et de Phys. V. 149. — Lemery, Mem. de l'acad. 1735. — Majault, Receuil périodique d'observations de medicine, par van der Monde. VI. 1757. — Buchner, Guibourt u. Löwig, Magaz. f. Pharm. XXVI. 269.

Chloreisen: J. Davy, phil. Transact. 1811. 23. 1812. 181, u. Schweigg. Journ. X. 326. — Pagenstecher, Trommsdorffs n. Journ. III. 399. — Klaproth, Crells chem. Annal. 1786. I. 335. — Trommsdorff, dessen Journ. d. Pharm. X. 61. — Bucholz, Theorie u. Praxis d. pharm.-chem. Arbeiten. I. 569.

Chloreisen-Salmiak: Wiegleb, Handb. d. Chem. 1786. II. 363. — Schiller, Crells chem. Annal. 1787. I. 240. — Dörfurth, neues deutsches Apothekerbuch, II. 509. — Roloff, Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1806. 175.

Schwefelsaures Eisenoxydul: Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 120. — R. Brandes u. W. Brandes, Brandes Archiv, VII. 86.

Cyaneisen-Kalium. Doppelt: Berzelius, Schweigg. Journ. XXX. 1. — Dreifach: L. Gmelin, Schweigg. Journ. XXXIV. 325.

Zink.

Zincum.

Geschichte. — Die Alten kannten das Zink nicht im metallischen Zustande, sondern nur im unreinen kohlensauren Zinkoxyd (dem Galmei) und in der daraus bereiteten Legirung des Zinks mit Kupfer. Ob es Albertus Magnus, im 13ten Jahrhundert im gediegenen Zustande erhalten habe, ist noch zweifelhaft, gewifs aber, dafs das gediegene Zink von dem Alchimisten Paracelsus, im 16ten Jahrhundert, als eigenthümliches Metall unter dem Namen Zink beschrieben wurde. — Die neuern Chemiker, denen wir die wichtigsten Arbeiten über dieses Metall und seine Verbindungen verdanken, sind besonders: Bergmann, De Lassonne, A. Vogel, Proust, Gay-Lussac und Berzelius.

Natürliches Vorkommen. — Das Zink findet sich häufig in der Natur aber nie im gediegenen Zustande, sondern nur in chemischen Verbindungen, wovon folgende erwähnenswerth sind: Schwefelzink, die Zinkblende der Mineralogen; kohlensaures Zinkoxyd, Zinkspath oder Galmei;

schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol; kieselsaures Zinkoxyd, Zinkglaserz; endlich thonsaures Zinkoxyd, Gahnit.

Bereitung. — Die Darstellung dieses Metalls wird nie in den Offizinen vorgenommen. Ich werde daher hierüber kurz sein dürfen. — Man bedient sich zur technischen Ausscheidung des Zinks seiner am häufigsten vorkommenden Verbindungen, der Blende und des Galmeis. — Das Schwefelzink (die Blende) wird zuerst an der Luft geröstet, wodurch es unter Entwiklung von schwefliger Säure in Zinkoxyd verwandelt wird, welches man dann mit Kohle gemengt in verschlossenen irdenen Töpfen reduzirt, an deren unterm Theile gufseiserne Röhren angebracht sind. Durch diese fliefst das schmelzende Metall in ein Gefäfs mit Wasser ab. — Ganz ähnlich ist die Ausscheidung des Zinks aus dem Galmei. Auch dieses Mineral wird zuerst geröstet, besonders zur Entfernung seines Wassers, und hierauf wie vorhin mit Kohle reduzirt. — In diesem Zustande enthält das Zink noch fremde Metalle. Um dieselben gröfstentheils zu entfernen wird es einer sog. absteigenden Destillation unterworfen. Man kittet in die Oeffnung am Boden eines Tiegels eine thönerne Röhre ein, welche bis etwas über die Hälfte im Innern des Tiegels hinaufgeht und unten durch den Rost des Ofens mit einem Wasser enthaltenden Gefäfs in Verbindung steht. Man bringt soviel Zink in den Tiegel, dafs die Röhre noch ein Paar Zoll hoch darüber hinaussieht, verschliefst und verkittet die Oeffnung des Tiegels und erhitzt zum Rothglühen. Das Zink verdampft, seine Dämpfe nehmen durch die Röhre ihren Ausgang und verdichten sich wieder in dem Wasser. Die fremden Beimischungen bleiben, als nicht flüchtig mit Ausnahme des Kadmiums, gröfstentheils zurük. — Wenn man die Destillation des Zinks auf die gewöhnliche Weise vornähme, so würde sich der Hals der Retorte durch das sich verdichtende Metall bald verstopfen; bei der angeführten Vorrichtung ist diefs aber darum nicht möglich, weil die Röhre, durch welche sich die Zinkdämpfe entwikeln, beständig sehr heifs bleibt.

Eigenschaften. — Das Zink ist metallisch-weifs ins blauliche, glänzend, von blättrigem Gefüge, dehnbar besonders bei einer Temperatur von 100°; aber spröde, so dafs es leicht gestofsen werden kann, bei ungefähr 200° C. Sein gröfstes spez. Gew. beträgt nach Brisson 7,19. Es schmilzt unter der Glühhitze, bei 374° C. nach Guyton-Morveau, und kocht und verflüchtigt sich in der Weifsglühitze. — In der Kälte oxydirt sich das Zink nur höchst unvollständig an der Luft, es verliert nemlich blofs seinen Metallglanz und bedekt sich mit einer grauen Haut, Gemeng von Zinkoxyd mit fein zertheiltem metallischen Zink (Zinksuboxyd). Erhitzt man aber das Zink bis zum starken Rothglühen an der Luft, so absorbirt es den Sauerstoff sehr begierig, verbrennt mit blaulich-grüner Flamme und verwandelt sich in Zinkoxyd. — In der Kälte zersetzt es das Wasser kaum, rasch und vollständig aber in der Glühhitze. — Es löst sich endlich sehr leicht unter Wasser-Zerlegung in verdünnter Schwefelsäure auf zu schwefelsaurem Zinkoxyd, welches dann die Reactionen der Zinksalze zeigt.

Misch. Gew. = 40,3226.

Anwendung. — Das metallische Zink findet keine directe Anwendung in der Medizin, eine häufige aber in der Pharmacie zur Darstellung der beiden offizinellen Zink-Präparate, des Zinkoxyds und schwefelsauren Zinkoxyds

Verunreinigungen. — Man trifft gewöhnlich im Handel ein ziemlich unreines metallisches Zink an, welches öfters Kohle, Blei, und etwas Eisen enthält. Diese Stoffe bilden (das Blei als schwefelsaures Bleioxyd), nach A. Vogel das grauschwarze Pulver, welches bei der Lösung des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure zurükbleibt. Bisweilen enthält das Zink auch Kadmium, dessen Gegenwart ein citronengelber Niederschlag durch Hydrothionsäure in der sauern Lösung des Metalls in verdünnter Schwefelsäure anzeigt. — Manchmal ist das käufliche Zink auch mit Arsenik, Zinn oder Kupfer verunreinigt. Bei der Lösung eines solchen Metalls in Salpetersäure, bleibt das Zinn,

als weifses Pulver von Zinnoxyd zurük, die Lösung zeigt, nach der Neutralisirung, bei Zusatz von Cyaneisenkalium und von Ammoniak die Kupfer-Reactionen, und Hydrothionsäure fällt aus der noch etwas sauren Flüssigkeit Schwefelarsenik, welches sich durch die Löslichkeit in Ammoniak leicht von dem ähnlichen Schwefelkadmium unterscheiden und von dem allenfalls beigemengten Schwefelkupfer trennen läfst. Endlich ist das Zink auch bisweilen mit Mangan, Kobalt, Nikel und Uran verunreinigt. — Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs ein sehr unreines käufliches Zink nicht zu pharmaceutischen Zweken verwendet werden darf. Das reinste, welches im Handel vorkömmt ist das ostindische Zink.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff bildet das Zink zwei Verbindungen, ein Oxyd und ein Hyperoxyd, welches letztere durch Behandlung des Zinkoxyd-Hydrats mit oxydirtem Wasser gewonnen wird. Nur das Oxyd ist offizinell.

Zinkoxyd.

Zinkblumen. — *Zincum oxydatum album. Flores Zinci.* (*Im unreinen Zustande: Tutia praeparata. Cadmia fornacum. Pompholyx. Nihilum album.*)

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Das erste genaue Verfahren zur Darstellung des Zinkoxyds auf troknem Wege gab Hellot 1735 an. Auf nassem Wege lehrte es Crell 1776 darstellen. Die genauesten Analysen dieses Oxydes lieferten Döberreiner, Thomson, Proust, Gay-Lussac und Berzelius. — Es ist schon angeführt worden, dafs sich das Zinkoxyd in einigen Salzen in der Natur finde.

Bereitung. — Man gewinnt diesen Körper entweder durch Glühen des Metalls an der Luft, auf troknem Wege, oder durch Fällung aus schwefelsaurem Zinkoxyd, auf nassem Wege.

1) Bereitung auf troknem Wege. — Möglichst reines

metallisches Zink wird in einen geräumigen Schmelztiegel gebracht, dieser etwas schief in einen Windofen gestellt und bis zum heftigen Glühen erhitzt. Das Zink bildet, wie schon erwähnt wurde, unter Verbrennung Zinkoxyd, welches das schmelzende Metall mit einer weifsen Schichte überzieht und auch zum Theil in weifsen Dämpfen sich verflüchtigt, die sich wieder in zarten weifsen Floken aus der Luft präcipitiren. Man nimmt die Schichte von Zinkoxyd sorgfältig mit einem eisernen Spatel weg und fährt so lange mit der Operation fort bis endlich alles Zink verbrannt, in Zinkoxyd umgewandelt ist. In diesem Zustande ist es, auch bei sorgfältigem Wegschaffen der Schichten von Zinkoxyd, mit etwas metallischem Zink gemengt, welches sich mechanisch beigemengt hatte. Man trennt es sehr leicht davon durch Schlemmen, wobei sich das schwere Metall schnell zu Boden setzt, das lokere Oxyd aber einige Augenblike in dem Wasser suspendirt bleibt und dann mit diesem abgegossen werden kann. Gewöhnlich hat ein Theil des Zinkoxyds nach der Operation eine gelbe Farbe. Diese rührt meistens blofs von der Glühung her und verschwindet in kurzer Zeit, schon durch das Erkalten wieder. — Nach dieser Methode wird das Zinkoxyd am häufigsten in den Offizinen dargestellt; sie ist auch einfacher und ökonomischer als die folgende, liefert aber meistens ein unreineres Präparat.

2) Darstellung auf nassem Wege. — Eine Lösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali in geringem Ueberschufs versetzt, das niedergefallene kohlensaure Zinkoxyd sorgfältig ausgewaschen, getroknet und endlich solange im Tiegel geglüht, bis eine Probe mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust, bis also alle Kohlensäure ausgetrieben ist. — Wenn zu dieser Operation kohlensaures Kali genommen wird, so hat man besonders darauf zu sehen, dafs dieses Salz rein, frei von Kieselerde sei, weil diese sonst mit dem kohlensauren Zinkoxyd zu Boden fällt; dann müssen die Flüssigkeiten nicht zu konzentrirt sein, damit sich kein schwefelsaures Kali abscheide, das bekanntlich etwas schwerlöslich ist.

Eigenschaften. — Das Zinkoxyd ist ein weifses, geruch und geschmakloses Pulver. Bei starkem Erhitzen wird es schmutzig gelb, erhält aber nach dem Erkalten seine weifse Farbe wieder. In der Weifsglühhitze verflüchtigt es sich. An der Luft verändert sich das Zinkoxyd nicht, es zieht keine Kohlensäure an. Im Wasser ist es unlöslich. Es verbindet sich jedoch mit Wasser zu Zinkoxyd-Hydrat, welches man, wie gewöhnlich, durch Fällung eines Zinkoxyd-Salzes mit einem Alkali erhält. Dieses Hydrat scheidet sich in weifsen gallertartigen Floken aus, welche sich leicht in Ueberschufs von Aetzkali auflösen. — Das Zinkoxyd ist löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure und die Lösung zeigt die Reactionen der Zinkoxyd-Salze.

Bestandtheile. — 80,1 Zink, 19,9 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Zink, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 50,3226.

Anwendung. — Das Zinkoxyd wird sehr häufig als kräftiges Reizmittel des Nervensystems, besonders gegen krampfhafte Krankheiten angewandt. Bei dem gleichzeitigen Genufs saurer Speisen und Getränke erregt es leicht Erbrechen, indem sich ein auflösliches Zinkoxyd-Salz bildet. — Aeufserlich gebraucht man dieses Oxyd besonders gegen chronische Augenentzündungen.

Verunreinigungen. — Bei dem metallischen Zink ist schon erwähnt worden mit welchen fremden Stoffen dieses Metall häufig verunreinigt sei. Wird nun zur Darstellung des Zinkoxyds ein solches unreines metallisches Zink genommen, so mufs auch das Oxyd ein sehr unreines Präparat werden. Man wählt daher am besten zu dieser Operation ostindisches und schlesisches Zink oder reinigt das käufliche Metall auf die schon erwähnte Weise oder nach der Methode, welche ich bei dem schwefelsauren Zinkoxyd noch näher angeben werde. — Wenn das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd der Offizinen nicht gehörig ausgeglüht ist, enthält es noch kohlensaures Zinkoxyd beigemengt und braust dann mit Säuren auf.

Das Zink vereinigt sich ferner mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen. Diese Verbindungen sind nicht offizinell. Mit dem Wasserstoff, Stikstoff und Bor hat man dieses Metall nicht vereinigt. Ob es mit Kohlenstoff eine Verbindung zu bilden fähig sei, ist noch nicht ganz genau ausgemittelt.

Legirungen.

Mit Kalium, Natrium, Arsenik, Antimon, Eisen, Zinn, Kobalt, Nikel, Kupfer, Blei, Queksilber, Silber, Gold und Platin.

Zinkoxyd-Salze.

Die auflöslichen Zinkoxyd-Salze wirken als kräftige Brechmittel auf den Organismus. — Hydrothionsäure fällt sie weifs, Schwefelzink, wenn die Säure nicht vorherrscht. Enthält aber das Zinksalz eine kräftige freie Säure, so bewirkt die Hydrothionsäure keinen Niederschlag. — Schwefelnatrium bildet ebenfalls einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink. — Cyaneisen-Kalium fällt weifs, Cyaneisen-Zink. — Aetzkali endlich bringt einen weifsen Niederschlag von Zinkoxyd-Hydrat hervor, wieder löslich in Ueberschufs des Fällungsmittels. — Dadurch, dafs die Zinkoxyd-Salze von allen gewöhnlichen Reagentien auf Metalle immer weifs niedergeschlagen werden, sind sie leicht von den übrigen Metallsalzen zu unterscheiden.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Zinkvitriol. Weifser Vitriol. Weifser Galizenstein. — *Zincum sulphuricum. Vitriolum Zinci. Vitriolum album.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Von den ersten Untersuchungen über dieses Salz weifs man nur, dafs es schon im 14ten Jahrhundert in Kärnthen aus Schwefelzink dargestellt wurde. Henkel und Neumann zeigten zuerst, dafs es Zink enthalte, und seine wahre Zusammensetzung erkannte Brandt 1735. Unter den neuern Chemikern,

welche sich besonders mit Untersuchungen über dieses Salz beschäftigten, verdienen vorzüglich Erwähnung: Smithson-Tennant, Trommsdorff, Mitscherlich, Berzelius und Kühn, welche die genauesten Analysen des schwefelsauren Zinks lieferten; dann: Schrader, Herrmann, Geiger und Dulk, welche besonders über die Darstellung des Salzes im reinen Zustande Untersuchungen bekannt machten. — Das schwefelsaure Zink kommt in der Natur nur vor als Produkt der Oxydation der Zinkblende, daher an Orten, wo dieses Mineral mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist.

Bereitung. — Zu medizinischen Zweken mufs das schwefelsaure Zinkoxyd immer direkt in den Offizinen dargestellt werden, weil das im Handel vorkommende, technisch bereitete Salz viel zu unrein ist. — Man bringt metallisches Zink in kleine Stükchen, indem man das Metall bis zu ungefähr 200° erhitzt und dann zerstöfst, oder indem man es schmilzt und hierauf in kaltem Wasser granulirt. Das zerkleinerte Zink wird nun solange in Schwefelsäure, die mit 5—6 Theilen Wasser verdünnt ist, eingetragen, als sich noch etwas unter Wasserstoffgas-Entwiklung auflöst. Man läfst hierauf die Lösung noch einige Zeit mit frisch zugesetztem metallischem Zink stehen, um die aus dem käuflichen Zink aufgelösten fremden Metalle zu fällen. Zur Trennung des Eisens und Mangans, welche durch Zink nicht abgeschieden werden, versetzt man die Lösung, nach Herrmann, vorsichtig mit chlorigsaurem Kalk, bis sich mit Cyaneisen-Kalium keine Eisen-Reaction mehr zeigt. Hierauf wird filtrirt, eingedampft, wobei sich der neugebildete schwefelsaure Kalk abscheidet, und krystallisirt. Enthielt die Lösung etwas schwefelsaures Kobalt- und Nikeloxyd, so bleiben diese in der Mutterlauge zurük. Die Krystalle des schwefelsauren Zinkes löst man neuerdings in so wenig als möglich kaltem Wasser, um die letzten Spuren von Gips zu trennen, filtrirt und krystallisirt abermals.

Die Darstellung des Zinkvitriols im Grofsen hat die gröfste Aehnlichkeit mit der technischen Bereitung des Eisenvitriols.

Zinkblende wird nemlich durch gelindes Rösten oxydirt, das dadurch gebildete schwefelsaure Zinkoxyd ausgelaugt und krystallisirt.

Eigenschaften. — Dieses Salz krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen mit solchen Pyramiden zugespizt, ohne Geruch und von säuerlichem, widerlich herbem Geschmak. Bei gelinder Wärme schmilzt es und giebt sein Krystallwasser ab; in der Glühhitze zersetzt es sich vollständig; es entwikelt schweflige Säure und Sauerstoffgas und läfst zuerst drittel schwefelsaures Zink und endlich Zinkoxyd zurük. An trokner Luft verwittert es zum Theil. — Das schwefelsaure Zinkoxyd ist leicht löslich in Wasser; es bedarf nemlich nur 2,28 kaltes und weniger als gleiche Theile kochendes Wasser. In Alkohol löst es sich nicht.

Bestandtheile. — Im wasserfreien Zustande enthält dieses Salz nach Smithson-Tenant: 50 Zinkoxyd und 50 Schwefelsäure, oder 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure. — In dem gewöhnlichen krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd sind nach Mitscherlich 44,76 Prozente, oder 7 Misch. Gew. Wasser enthalten. — Nach Kühn lassen sich durch besondere Methoden noch drei andere Hydrate des schwefelsauren Zinks darstellen, mit 1, 2 und 5 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz in der Medizin als äufserst kräftiges Brechmittel, besonders bei Vergiftungen; ferner als Reizmittel bei chronischen Augenkrankheiten. Pharmaceutisch wird es zur Darstellung des reinen Zinkoxydes angewendet.

Verunreinigungen. — Der Zinkvitriol aus dem Handel ist immer mit mehreren fremden Salzen, insbesondere schwefelsaurem Eisen, Kupfer, schwefelsaurer Bittererde, dann noch manchen andern, beim Zinkoxyde angeführten Metallen verunreinigt. Denselben Verunreinigungen kann auch das in den Offizinen dargestellte schwefelsaure Zinkoxyd unterworfen sein, wenn es aus sehr unreinem käuflichen Zink und nicht mit den obigen Vorsichtsmafsregeln dargestellt

worden wäre. Es ist bereits bei dem Zinkoxyd angegeben worden, wie die wichtigsten dieser Verunreinigungen zu erkennen sind.

Metallisches Zink: Bergmann, Opusc. II. 309. — De Lassone, Crells chem. Journ. III. 165 und V. 59. — A. Vogel, Schweigg. Journ. XI. 408. — R. Schindler, Magaz. f. Pharm. XXXI. 167.

Zinkoxyd: Hellot, Mem. de l'acad. 1735. — Crell, Berl. Jahrb. d. Pharm. 1795. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. LXXX. 170. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXVII. 84.

Schwefelsaures Zinkoxyd: Brandt, Crells n. chem. Archiv II. 307. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 120. — Herrmann, Schweigg. Journ. XLVI. 249. — Schindler, wie oben. — Kühn, Schweigg. Journ. LX. 330.

Kadmium.

Cadmium. Klaprothium.

Dieses von Herrmann und Stromeyer 1817. gleichzeitig entdekte Metall hat bisher wegen seinem seltenen Vorkommen, in Begleitung einiger Zinkerze, nur eine sehr untergeordnete medizinische Anwendung gefunden. Ich beschränke mich daher darauf, nach analoger Weise wie bei dem Chrom, nur die Geschichte des als Arzneimittel empfohlenen Kadmium-Präparates zu geben.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Cadmium sulphuricum.

Bereitung. — Metallisches Kadmium, das jetzt im Handel vorkömmt, wird in schwach verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kali gefällt, das kohlensaure Kadmiumoxyd auf dem Filter ausgewaschen, in verdünnter, nicht im Ueberschufs zugesetzter, Schwefelsäure gelöst, und die Lösung des schwefelsauren Kadmiumoxyds eingedampft und krystallisirt. — Nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung des Salzes leichter als durch die directe Bereitung, weil sich das Kadmium nur schwierig in verdünnter Schwefelsäure, selbst in der Hitze, auflöst.

Eigenschaften. — Das schwefelsaure Kadmiumoxyd bildet farblose, durchsichtige, gerade, rechtwinklige Prismen,

ohne Geruch und von widerlich herbem Geschmak. An der Luft efflorescirt es, giebt bei schwach erhöhter Temperatur sein Krystallwasser ab und zersetzt sich erst vollständig in starker Rothglühhitze. In Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung zeigt folgendes Verhalten gegen die Reagentien: Hydrothionsäure bewirkt auch bei Gegenwart von freier Säure einen citronengelben Niederschlag von Schwefelkadmium. — Schwefelnatrium verhält sich ebenso. — Cyaneisen-Kalium fällt weifs, Cyaneisen-Kadmium. — Aetzkali bringt ebenfalls einen weifsen Niederschlag hervor, Kadmiumoxyd-Hydrat, unlöslich in Ueberschufs von Aetzkali. — Ammoniak fällt weifs, der Niederschlag von Kadmiumoxyd-Hydrat löst sich wieder in überschüssigem Ammoniak auf. — Ein Zinkstab scheidet aus der Lösung des schwefelsauren Kadmiumoxyds metallisches Kadmium ab, welches sich in kleinen Blättchen an das Zink anlegt. — Durch diese Reactionen ist das Kadmium leicht von dem ähnlichen Zink zu unterscheiden. Der hellgelbe Niederschlag von Schwefelkadmium hat viele Aehnlichkeit mit jenem von Schwefelarsenik. Dadurch aber, dafs sich das Schwefelkadmium in konzentrirter Salzsäure, nicht aber in Ammoniak auflöst, dadurch endlich, dafs es sich in der Hitze nicht verflüchtiget, ist es durchaus nicht mit Schwefelarsenik zu verwechseln.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von STROMEYER enthält das krystallisirte schwefelsaure Kadmiumoxyd in 100: 45,956 Kadmiumoxyd, 28,523 Schwefelsäure, 25,521 Wasser. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 4 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Dieses Salz ist in neuern Zeiten, analog dem schwefelsauren Zink, gegen chronische Augenkrankheiten empfohlen worden.

Zinn.

Stannum. Jupiter.

Das Zinn liefert ein einziges offizinelles Präparat, das metallische Zinn selbst, welches zu den unwichtigsten Arz-

neimitteln gehört. Wenn ich daher hier von dem Zinn spreche, so geschieht es mehr wegen seiner allgemeinen Verbreitung, als wegen seinem Interesse für Medizin. Ich werde darum über dieses Metall kurz sein.

Natürliches Vorkommen. — Man findet dieses schon den ältesten Völkern bekannte Metall, nie im gediegenen Zustande in der Natur. Am häufigsten kömmt es als Zinnoxyd, im Zinnstein vor; selten aber als Schwefelzinn im Zinnkies.

Bereitung. — Die Ausscheidung des metallischen Zinns im Groſsen geschieht immer aus dem Zinnstein, dem Zinnoxyd. Man röstet das Mineral zuerst um den beigemengten Schwefel, Arsenik und etwas Antimon zu entfernen und reduzirt hierauf das Oxyd mit Kohle. Das nach der ersten Operation erhaltene Zinn wird in England von fremden Metallen gewöhnlich dadurch gereinigt, daſs man es neuerdings schmilzt, wobei das Zinn zuerst abflieſst, und strengflüssigere Legirungen von Zinn mit Arsenik, Antimon, Eisen und Kupfer zurükbleiben.

Eigenschaften. — Das Zinn ist bekanntlich metallisch weiſs, stark glänzend, weich, sehr dehnbar, doch so daſs es sich nicht zu Draht ziehen, wohl aber zu sehr dünnen Platten (Staniol) verarbeiten läſst. Beim Biegen bringt es ein Knistern (das Geschrei des Zinns) hervor. Sein spez. Gew. beträgt nach Brisson im gehämmerten Zustande 7,299. Es schmilzt nach Crighton bei 228° C., also weit unter der Rothglühhitze. Es verflüchtigt sich nur äuſserst schwierig und langsam, erst bei heftiger Weiſsglühhitze. — An der Luft oxydirt sich das Zinn bekanntlich in der Kälte nicht; es verliert bloſs von seinem Metallglanz. Bei der Schmelzhitze jedoch zieht es Sauerstoff an und wird zu einem Gemeng von Zinnoxyd und metallischem Zinn, Zinnasche. — In Salpetersäure löst sich dieses Metall nicht auf; es verwandelt sich bei der Behandlung mit dieser Säure in Zinnoxyd, das als weiſses Pulver zurükbleibt. — In Salzsäure löst es sich bei erhöhter Temperatur unter Entwiklung von

Wasserstoffgas und Bildung von doppelt Chlorzinn, welches dann die Reactionen der Zinnoxydulsalze zeigt.

Misch. Gew. = 73,5294.

Anwendung. — Man gebraucht bisweilen das metallische Zinn im Zustande der Zinnfeile als mechanisches Wurmmittel, um durch die Spitzen des fein zertheilten Metalls die Würmer zu reizen und auszutreiben. Es ergiebt sich schon aus dieser Wirkungsart, dafs dieser Körper bei der grofsen Zahl kräftiger Wurmmittel ein ziemlich unzwekmäfsiges Arzneimittel sei, und darum ist auch seine medizinische Anwendung von sehr untergeordneter Wichtigkeit.

Mit dem Sauerstoff bildet das Zinn zwei Verbindungen: Zinnoxydul, welches 1 Misch. Gew. Metall und 1 Misch. Gew. Sauerstoff enthält, und Zinnoxyd (Zinnsäure), das aus 1 Misch. Gew. Zinn und 2 Misch. Gew, Sauerstoff besteht. — Ferner vereinigt sich dieses Metall mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen, dann mit vielen Metallen. Alle diese Verbindungen sind nicht offizinell.

Die beiden Oxyde des Zinns bilden mit Säuren Salze. Da durch die Charaktere derselben die Gegenwart des Zinns am bestimmtesten erkannt wird, so will ich ihre Reactionen anführen.

Zinnoxydul-Salze: Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie chocoladebraun, einfach Schwefelzinn. — Cyaneisenkalium bewirkt einen weifsen Niederschlag, Cyaneisen-Zinn. — Aetzkali fällt weifs, Zinnoxydul-Hydrat, löslich im Ueberschufs des Fällungs-Mittels. — Chlorgold bildet in sehr verdünnten Lösungen der Zinnoxydul-Salze einen purpurrothen Niederschlag, Goldpurpur (Goldoxydul-Zinnoxydul?); bei gröfserer Konzentration wird der Niederschlag braun.

Zinnoxyd-Salze: Sie sind leicht von den Oxydul-Salzen dadurch zu unterscheiden, dafs sie Hydrothionsäure und Schwefelnatrium schmutzig gelb, ocker- oder isabellgelb, niederschlagen, und dafs sie von Chlorgold nicht ver-

ändert werden. — Cyaneisen-Kalium und Aetzkali fällen sie weifs.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs das doppelt und vierfach Chlorzinn (salzsaures Zinnoxydul und Oxyd), welche man im Handel trifft, ersteres die Reactionen der Zinnoxydul-Salze und letzteres jene der Zinnoxyd-Salze zeigen.

Zinn und seine Verbindungen: Proust, Journ. de phys. LI. 173, u. LXI. 338. — Berzelius, Schweigg. Journ. VI. 284. Ann. de Chim. et de phys. V. 151, u. Poggend. Annal. VIII. 183. — J. Davy, Schweigg. Journ. X. 321.

Tellur. Uran. Cerium. Kobalt. Nikel.

Diese fünf Metalle finden weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung. Ich mufs sie daher der Kürze wegen ganz übergehen, und über ihre chemische Geschichte auf die Lehrbücher der theoretischen Chemie verweisen.

Kupfer.

Cuprum. Aes. Venus.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Metall war schon den ältesten Völkern bekannt und wurde in neuern Zeiten vorzüglich von Proust und Berzelius untersucht. — Jedermann weifs, dafs sich das Kupfer häufig in der Natur verbreitet findet. Man trifft es besonders in folgenden Zuständen an: Als gediegen Kupfer; als Kupferoxydul, im Rothkupfererz; als Kupferoxyd, in der Kupferschwärze; als Chlorkupfer, mit Kupferoxyd, im Atakamit; als Schwefelkupfer im Kupferglanz, Kupferkies und einigen komplizirten Schwefelmetallen; als Selen-Kupfer; endlich in mehreren Kupferoxyd-Salzen, wovon vorzüglich das schwefelsaure Kupferoxyd, der Kupfervitriol, das kohlensaure Kupferoxyd, die Kupferlasur und der Malachit, und das arseniksaure Kupferoxyd, Olivenerz, Linsenerz, Kupferglimmer u. s. w., zu erwähnen sind. — Die häufigsten von diesen Mineralien sind das gediegene Kupfer, das Rothkupfererz und das Schwefelkupfer.

Bereitung. — Die Ausscheidung des metallischen

Kupfers geschieht sehr häufig aus dem Kupferkies einem Gemeng von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen (und öfters Arsenikeisen). Das Mineral wird zuerst geröstet zur Entschweflung und zur Verflüchtigung des Arseniks. Den Rükstand schmelzt man mit kieselerdehaltigen Mineralien ein, wobei sich kieselsaures Eisenoxydul als Schlake bildet, und Schwefelkupfer, mit Schwefeleisen u. s. w., als sog. Kupferstein im Grunde des Ofens sich sammelt. Dieser Kupferstein wird nun neuerdings und anhaltend geröstet, wodurch das Kupfer und die fremden Metalle sich gröfstentheils in Oxyde verwandeln. Dieses Gemeng von Kupferoxyd mit Eisenoxydul und mehreren andern Oxyden wird jetzt mit Zusatz von Kohle und Quarz geglüht. Das Kupferoxyd reduzirt sich und fliefst als sog. Schwarzkupfer ab, das Eisenoxydul verschlakt sich mit dem Quarz zum kieselsauren Salz. — In diesem Zustande, als Schwarzkupfer, ist das Metall noch nicht hinreichend rein, mit Schwefel, Eisen, und öfters mit etwas Silber, Kokalt und Nikel gemengt. Zur Entfernung dieser Stoffe wird auf das Kupfer im geschmolzenen Zustand ein Strom von atmosphärischer Luft durch Gebläse geleitet; die fremden Beimengungen oxydiren sich und gehen in die Schlake über. — Man scheidet auch metallisches Kupfer im Grofsen aus durch Reduction des Kupferoxyduls (Rothkupfererzes) und des kohlensauren Kupferoxyds (der Kupferlasur und des Malachits) mit Kohle. — Endlich gewinnt man das sog. Cämentkupfer auf nassem Wege durch Fällung einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit metallischem Eisen.

Eigenschaften. — Das Kupfer hat bekanntlich eine eigenthümlich rothe Farbe, starken Metallglanz und ist sehr dehnbar, so dafs es sich in die dünnsten Blättchen verarbeiten und zu sehr feinem Draht ziehen läfst. Wenn es zwischen den feuchten Fingern gerieben wird erhält es einen besondern, widerlichen Geruch. Sein spez. Gew. ist im geschmolzenen Zustande 8,788. Es schmilzt erst in heftiger Rothglühhitze, bei 27° Wedgew. nach Guyton-Morveau.

An trokner Luft oxydirt es sich in der Kälte nicht; an feuchter Luft aber nimmt es zuerst Sauerstoff, dann Kohlensäure auf und überzieht sich mit kohlensaurem Kupferoxyd, dem sog. Grünspan. In sehr heftiger Glühhitze oxydirt es sich unter Verbrennung mit grünem Lichte; es ertheilt auch der Flamme anderer brennender Körper eine grüne Farbe. Hält man z. B. ein dünnes Kupfer- oder Messingblech in die Weingeistflamme, so wird diese dadurch lebhaft grün gefärbt. — Bei schwächerer Hitze bedekt sich das Kupfer an der Luft allmählig mit einer schwarzen Schichte von Kupferoxyd, Kupferhammerschlag. Ist der Zutritt des Sauerstoffs zu gering, so bildet sich nur rothes Kupferoxydul. — Das metallische Kupfer löst sich endlich sehr leicht in Salpetersäure auf.

Sein Misch. Gew. beträgt: **39,5695.**

Anwendung. — Das metallische Kupfer wird nur pharmaceutisch zur Bereitung reiner Kupferoxyd-Salze angewendet.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Man hat bis jetzt drei Verbindungen des Kupfers mit dem Sauerstoff kennen gelernt, das Oxydul, das Oxyd, und das Hyperoxyd. Von diesen hat nur das zweite medizinische Wichtigkeit.

Das Kupferoxydul, welches wie schon erwähnt wurde in der Natur als Rothkupfererz vorkömmt, ist ein bräunlich rothes Pulver, oder bildet als Mineral Octaeder und besitzt nur äufserst schwache basische Eigenschaften. Es zersetzt sich meistens, wenn es mit Säuren in Berührung gebracht wird in metallisches Kupfer und ein Oxydsalz. Es enthält halbsoviel Sauerstoff als das Oxyd und da dieses aus gleichen Misch. Gew. Metall und Sauerstoff besteht, mufs das Oxydul als zusammengesetzt betrachtet werden aus 2 Misch. Gew. Metall und 1 Misch. Gew. Sauerstoff.

Kupferoxyd.

Schwarzes Kupferoxyd. — *Cuprum oxydatum. Flores cupri.*

Bereitung. — Dieser schon den alten Völkern bekannte Körper, der sich in der Natur in der Kupferschwärze und den Kupferoxyd-Salzen findet, wird am zwekmäfsigsten auf folgende Weise dargestellt: Man löst metallisches Kupfer in Salpetersäure auf, dampft das erhaltene salpetersaure Kupferoxyd zur Trokne ein und glüht den Rükstand im Tiegel so lange, als sich noch röthliche Dämpfe von salpetriger Säure entwikeln. Die Salpetersäure wird frei, und zersetzt sich auf die gewöhnliche Weise, das Kupferoxyd bleibt zurük.

Eigenschaften. — Schwarzes Pulver, geruch- und geschmaklos, luftbeständig, nur schmelzbar in der heftigsten Glühhitze, unlöslich im Wasser. Das Kupferoxyd bildet mit Wasser ein hellblaues Hydrat, welches man durch Fällung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd mit überschüfsigem Aetzkali erhalten kann. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure auf, und die Lösungen zeigen die Reactionen der Kupferoxyd-Salze.

Bestandtheile. — 80,13 Kupfer 19,87 Sauerstoff, nach Berzelius. — Das Kupferoxyd ist isomorph mit Eisenoxydul; man kann daher annehmen, dafs es, analog demselben bestehe aus: 1 Misch. Gew. Kupfer und 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 49,5695.

Anwendung. — Das Kupferoxyd findet im isolirten Zustande weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung; es ist hier nur von Interesse als Bestandtheil der offizinellen Kupfersalze.

Das Kupferhyperoxyd, bildet sich nach Thenard bei der Wirkung des oxydirten Wassers auf frisch gefälltes Kupferoxyd-Hydrat. Es ist nicht offizinell.

Die Verbindungen des Kupfers mit den übrigen nicht-

metallischen Elementen, mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen sind ohne alle Wichtigkeit für medizinische Chemie.

Legirungen.

Mit Barium, Silicium, Arsenik, Antimon, Mangan, Wolfram, Molybdän, Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Tellur, Nikel, Wismuth, Blei, Queksilber, Silber, Gold, Platin, Osmium, Palladium, Rhodium und Iridium.

Von diesen Legirungen haben die mit Zink und Zinn bedeutendes technisches Interesse. Die Legirung des Kupfers mit Zink bildet das Messing, das Tombak, Prinzmetall, Mannheimer Gold u. s. w. — Die Verbindung des Kupfers mit Zinn in verschiedenen Verhältnissen bringt das Kanonen- und Gloken-Metall und einige weniger wichtige Gemische hervor. So ausgedehnte Anwendung auch diese Legirungen in den Künsten und Gewerben besitzen, so mufs ich sie doch, als nicht unmittelbar zu unserem Gegenstande gehörig, übergehen.

Kupferoxyd-Salze.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs das Kupferoxydul sich nur mit wenigen Säuren zu verbinden fähig sei. Keines dieser Salze ist offizinell. Die in den Apotheken vorkommenden Kupfer-Salze sind also immer Kupferoxyd-Salze. Diese zeichnen sich durch folgende Charaktere aus:

Sie besitzen entweder eine blaue, oder eine grüne Farbe. Die auflöslichen, und das in der freien Säure des Magens lösliche kohlensaure Kupferoxyd, wirken als heftige Brechmittel und in gröfsern Gaben als ätzende Gifte auf den Organismus. — Gegen die Reagentien zeigen sie folgendes Verhalten: Hydrothionsäure oder Schwefelnatrium fällen sie braunschwarz, Schwefelkupfer. — Cyaneisen-Kalium bildet einen rothbraunen Niederschlag von Cyaneisen-Kupfer, und bei gröfster Verdünnung noch eine röthliche Färbung. — Aetzkali fällt zuerst hell blaulichgrün, basisches Salz,

dann bei Ueberschufs von Kali hellblau, Kupferoxyd-Hydrat. — Ammoniak in kleiner Menge einem Kupferoxyd-Salze zugesetzt verhält sich ebenso; mischt man aber das Ammoniak im Ueberschufs zu, so löst dieses das Kupferoxyd-Hydrat mit characteristischer, schön dunkel lasurblauer Farbe wieder auf. — Ein blanker Eisenstab endlich überzieht sich auch in der sehr verdünnten Lösung eines Kupferoxyd-Salzes mit einer rothen Haut von metallischem Kupfer.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Kupfer-Vitriol. Blauer Vitriol. Cyprischer Vitriol. Blauer Galizenstein. — *Cuprum sulphuricum. Vitriolum cupri s. veneris. Vitriolum coeruleum. Vitriolum de Cypro.*

Geschichte. — Schon die Alten kannten dieses Salz. Es wurde in den ältesten Zeiten auf der Insel Cypern (Candia) dargestellt, woher es, so wie das Metall selbst, den Namen erhielt. Die neuern Chemiker, welche sich mit Untersuchungen über das schwefelsaure Kupferoxyd beschäftigten, sind vorzüglich: Proust, Berzelius und Thomson. — Das natürliche Vorkommen dieses Körpers ist schon früher angegeben worden.

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharmak. wird das reine schwefelsaure Kupferoxyd der Offizinen auf folgende Weise dargestellt: Man erhitzt 1 Theil Kupferspähne mit 3 Theilen gemeiner Schwefelsäure, die vorher mit 1 Theil destillirtem Wasser verdünnt wurde, bis zum gelinden Sieden und bis das metallische Kupfer gelöst ist. — Ein Antheil Schwefelsäure giebt Sauerstoff an das Metall ab, wodurch Kupferoxyd entsteht, welches sich mit einem zweiten Antheil Schwefelsäure vereinigt. Dadurch, dafs ein Theil Schwefelsäure Sauerstoff abgetreten hat wird schweflige Säure gebildet und diese verflüchtigt sich. — Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds wird, um die noch vorhandene freie Schwefelsäure dadurch möglichst und die schweflige Säure vollständig zu verjagen, zur Trokne eingedampft; der gepulverte Rükstand hierauf in der nöthigen Menge heifsen destillirten Wassers gelöst und krystallisirt.

Die Darstellung des Kupfervitriols geschieht im Grofsen entweder auf analoge Weise wie jene des Eisen- und Zinkvitriols durch Rösten des natürlich vorkommenden Schwefelkupfers; oder aber dadurch, dafs man zuerst künstlich Schwefelkupfer bereitet, dieses dann bei erhöhter Temperatur durch einen Luftstrom oxydirt, das gebildete Salz auslaugt und krystallisirt. — In Kupfergruben wird auch das schwefelsaure Kupferoxyd, welches sich in den Grubenwassern (Cämentwassern) aufgelöst hat, durch Krystallisation abgeschieden.

Eigenschaften. — Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue, geschoben vierseitige Tafeln, ohne Geruch und von sehr widerlichem zusammenziehendem Geschmak. Es reagirt sauer. In trokner Luft efflorescirt es an seiner Oberfläche, besonders an einem lauwarmen Orte. Bei erhöhter Temperatur giebt es zuerst sein Krystallwasser ab und verwandelt sich in ein weifses Pulver. In starker Glühhitze zersetzt es sich vollständig in schweflige Säure, Sauerstoffgas und rükbleibendes Kupferoxyd. — Das schwefelsaure Kupferoxyd löst sich leicht im Wasser auf, nemlich in ungefähr 4 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist es unlöslich.

Bestandtheile. — 32,13 Kupferoxyd, 31,57 Schwefelsäure, 36,30 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure, 5 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das schwefelsaure Kupferoxyd findet medizinische Anwendung gegen manche passive Blutflüsse, chronische Schleimflüsse und alte hartnäkige Geschwüre, dann gegen chronische Augenkrankheiten. Als heftiges Brechmittel gegen Vergiftungen zieht man ihm mit Recht das schwefelsaure Zink vor.

Verunreinigungen. — Der Kupfervitriol aus dem Handel ist häufig mit schwefelsaurem Eisen und Zink gemengt. — Die Gegenwart des Eisens wird dadurch ausgemittelt, dafs man die Lösung des Salzes mit Ueberschufs von Ammoniak versetzt, wobei das Kupferoxyd sich löst,

das Eisenoxyd aber gefällt wird. Man wäscht den Niederschlag auf dem Filter, löst ihn in verdünnter Salzsäure und reagirt auf Eisen. — Enthielt der Kupfer-Vitriol zugleich schwefelsaures Zink, so ist dieses mit dem Kupfer in der von dem Eisenoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Man dampft diese ab, um den Ueberschufs von Ammoniak zu entfernen, übersättigt hierauf den Rükstand mit verdünnter Schwefelsäure und leitet in die saure Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so lange noch ein brauner Niederschlag von Schwefelkupfer entsteht. Das Zink bleibt in der Lösung und wird nun durch seine Reagentien erkannt.

Schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd.

Kupfersalmiak. — *Cuprum sulphurico-ammoniatum. Cuprum ammoniacale.*

Geschichte. — In der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts wurde bereits von Boerhave ein *Cuprum ammoniacale* angewendet. Die erste nähere Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes gab Weissmann 1757. Die jetzt mit wenigen Modificationen allgemein übliche Bereitungs-Methode beschrieb Acoluth 1799. Endlich erhielten wir in neuern Zeiten genaue Analysen dieser Verbindung von R. Brandes und Berzelius. — Man trifft das schwefelsaure Ammoniak-Kupferoxyd nicht in der Natur an.

Bereitung. — Gepulvertes schwefelsaures Kupferoxyd wird so lange mit konzentrirtem wäfsrigem Aetzammoniak versetzt, bis eine vollständige Lösung des Salzes erfolgt ist. Die Flüssigkeit wird hierauf in einen Glascylinder gegossen und mit gleichen Gewichtstheilen höchst retificirtem Weingeist unter der Vorsichtsmaafsregel gemischt, dafs man den Weingeist langsam an den Wänden des Cylinders herab in die Lösung giefst. Man läfst das Gemisch einige Tage ruhig stehen; das Doppelsalz krystallisirt. Aus der Mutterlauge können durch Zusatz von abermals gleichen Theilen Alkohols neue Krystalle erhalten werden. Man bewahrt sie sämmtlich in luftdicht schliefsenden Gefäfsen auf.

Theorie. — Es scheint am richtigsten, wie wir weiter unten sehen werden, das schwefelsaure Ammoniak-Kupferoxyd als eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak mit Kupferoxyd-Ammoniak zu betrachten. Nach dieser Ansicht vereinigt sich das Ammoniak bei der Berührung mit schwefelsaurem Kupferoxyd mit der Schwefelsäure desselben zu schwefelsaurem Ammoniak; das Kupferoxyd wird frei und geht dann in Verbindung mit dem überschüssigen Ammoniak, so dafs sich ein Salz bildet, in welchem das Kupferoxyd der electronegative Bestandtheil, die Säure ist. Dieses Kupferoxyd-Ammoniak erzeugt dann mit dem schwefelsauren Ammoniak ein Doppelsalz. Bei Zusatz von Alkohol zu der Lösung desselben scheidet sich das Salz darum im festen Zustande ab, weil es in absolutem Alkohol unlöslich und in verdünntem Weingeist sehr schwer löslich ist. Man kann hier die Krystallisation nicht auf die gewöhnliche Weise vornehmen, denn bei der Verdunstung würde Verflüchtigung des Ammoniaks und dadurch Zersetzung des Doppelsalzes erfolgen.

Eigenschaften. — Das schwefelsaure Ammoniak-Kupferoxyd krystallisirt in dunkelblauen, glänzenden, geschobenen vierseitigen Prismen, öfters mit zwei Flächen zugeschärft, ohne Geruch und von ekelhaft herbem Metall-Geschmak. An der Luft zersetzt es sich unter Ammoniak-Entwiklung, wird zuerst hellblau und zerfällt dann in ein blaulich grünes Pulver, dessen Zusammensetzung noch nicht ganz genau untersucht ist. Bei starker Erhitzung liefert es Ammoniak und schwefligsaures Ammoniak, während ein Gemeng von Kupferoxydul mit schwefelsaurem Kupferoxyd zurükbleibt. — Dieses Doppelsalz löst sich in 1½ Theilen kaltem Wasser; in kochendem Wasser kann es nicht gelöst werden, weil sich bei der Siedhitze Ammoniak entwikelt und dadurch das Salz zerlegt wird. Bei starker Verdünnung der kalten wäfsrigen Lösung scheidet sich aus derselben drittel schwefelsaures Kupferoxyd ab, und die Flüssigkeit hält neben

freiem Ammoniak noch schwefelsaures Ammoniak. — In Alkohol ist dieses Salz unlöslich.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Berzelius enthält das schwefelsaure Ammoniak-Kupferoxyd in 100 Theilen; 27,89 Ammoniak, 32,22 Kupferoxyd, 32,58 Schwefelsäure und 7,31 Wasser. — Auf Misch. Gew. berechnet giebt diese Analyse folgendes Verhältnifs der einzelnen Stoffe: 4 Misch. Gew. Ammoniak, 1 Misch. Gew. Kupferoxyd, 1 Misch. Gew. Schwefelsäure und 1 Misch. Gew. Wasser. — Die neutralen Ammoniak-Salze mit Sauerstoff-Säuren enthalten immer auf 1 Misch. Gew. Säure 2 Misch. Gew. Ammoniak, bilden also in dieser Hinsicht eine Ausnahme von der Zusammensetzung der neutralen Salze mit oxydirten Basen. Den Gesetzen der Verwandschaft gemäfs scheint es nun am richtigsten anzunehmen, dafs von den obigen Bestandtheilen 1 Misch. Gew. Schwefelsäure mit 2 Misch. Gew. Ammoniak verbunden sei, wodurch dann eine weitere Verbindung zurükbliebe von 1 Misch. Gew. Kupferoxyd mit 2 Misch. Gew. Ammoniak. Wir können folglich dieses Doppelsalz als eine Verbindung betrachten von neutralem schwefelsaurem Ammoniak mit neutralem Kupferoxyd-Ammoniak (kupfersaurem Ammoniak) und 1 Misch. Gew. Krystall-Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz nicht selten als kräftiges Reizmittel des Nervensystems, besonders gegen Krämpfe. In der Pharmacie wird es als Reagens auf arsenichte Säure angewandt.

Kupfer und seine Oxyde: Proust, Crells chem. Annal. 1800. I. 58. u. 69. — Ferner: Gehlens Journ. VI. 552. — Berzelius, Annal. de Chim. LXXVIII. 107.

Schwefelsaures Kupferoxyd: Proust, Crells chem. Annal. 1800. I. 47. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 121. — Brandes u. Gruner, Trommsd. n. Journ. d. Pharm. XII. 92.

Schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd: Weissmann, Nova acta natur. curios. 1757. 276. — Acoluth, Trommsd. Journ. d. Pharm. VI. 75. — R. Brandes, dessen Archiv, 4. 292. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 263.

W i s m u t h.

Bismuthum. Marcasita.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Metall wurde zuerst von Agricola 1529. näher beschrieben und als eigenthümlich erkannt. In neuern Zeiten erhielten wir genauere Untersuchungen über dasselbe besonders von J. Davy, Lagerhielm und Berzelius. — Man trifft das Wismuth ziemlich häufig in der Natur. In gröfster Menge kömmt es im gediegenen, metallischen Zustande vor; dann findet es sich als Oxyd im Wismuthoker, und nur selten als Schwefelwismuth im Wismuthglanz und in Legirungen mit mehreren Metallen.

Bereitung. — Die Darstellung dieses Metalls ist im höchsten Grade einfach, und geschieht immer aus dem gediegenen Wismuth. Man pocht nemlich das Erz um es mechanisch von der Gangart zu befreien und erhitzt es nun. Das Wismuth schmilzt ab, die unschmelzbare Bergart bleibt zurük. — In diesem Zustande ist zwar das Metall noch nicht chemisch rein, aber zu medizinischen Zweken vollkommen tauglich.

Eigenschaften. — Das Wismuth ist fast silberweifs, metallisch glänzend, spröde und von blättrigem Bruch. Im reinen (arsenikfreien) Zustande krystallisirt es sehr leicht in Octaedern und Cuben. Sein spez. Gew. beträgt nach Brisson 9,822. Es schmilzt nach Crighton bei 249° C., und verflüchtigt sich in der Glühhitze. — Das Wismuth verliert an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur seinen Metallglanz, ohne sich jedoch deutlich zu oxydiren. Wenn es aber unter Luftzutritt geschmolzen wird verwandelt es sich in ein graues Pulver, Gemeng von Wismuthoxyd mit fein zertheiltem metallischem Wismuth, die sog. Wismuth-Asche. Bis zum Weifsglühen an der Luft erhitzt verbrennt es mit sehr schwacher blaulicher Flamme unter Bildung von Wismuthoxyd. — In Salpetersäure löst sich dieses Metall sehr

leicht auf und durch das Verhalten der Lösung gegen die Reagentien wird seine Gegenwart am bestimmtesten erkannt.

Misch. Gew. = 133,0376.

Anwendung. — Das metallische Wismuth findet keine directe medizinische Anwendung, aber eine wichtige pharmaceutische zur Darstellung des offizinellen basisch salpetersauren Wismuthoxyds.

Verunreinigungen. — Das käufliche Wismuth ist gewöhnlich mit Arsenik, mit Eisen und bisweilen noch mit einigen andern Metallen verunreinigt. Diese Beimischungen sind gleichgültig, weil sie nicht in das offizinelle Wismuth-Präparat übergehen. Sollte man zu besonderen Zweken ein reines metallisches Wismuth bereiten wollen, so wird basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit Kohle reduzirt.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Wismuths mit Sauerstoff das

Wismuthoxyd.

Bereitung. — Basisch salpetersaures Wismuthoxyd, dessen Darstellung später wird angegeben werden, wird im Tiegel geglüht. Die Salpetersäure entweicht unter bekannter Zersetzung, das Wismuthoxyd bleibt zurük.

Eigenschaften. — Fahlgelbes Pulver, als Hydrat aus salpetersauren Wismuthoxyd durch Kali gefällt, weifs, geruch- und geschmaklos, luftbeständig, schmelzbar in starker Rothglühhitze und flüchtig beim heftigen Weifsglühen; unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure.

Bestandtheile. — 89,863 Wismuth, 10,137 Sauerstoff, nach Lagerhielm. — Wenn die spezifische Wärme mehrerer Metalle mit ihrem Misch. Gew. multiplizirt wird, so erhält man als Multiplications-Produkt fast gleichförmige sehr nahe übereinstimmende Zahlen, nemlich immer 3,7 — 3,8. Es läfst sich hieraus mit einiger Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs jenes Misch. Gew. das richtige sei, welches

mit der spez. Wärme multiplizirt eine solche gleichförmige Zahl giebt. Nimmt man nun an das Wismuthoxyd enthalte 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff, so erhält man für das Misch. Gew. des Wismuths eine Zahl, welche durch Multiplication mit der spez. Wärme des Wismuths das obige Resultat liefert. Da man bis jetzt keine andere Basis zur Berechnung des Misch. Gew. des Wismuths gefunden hat, so kann man unterdessen, nach dem Vorgange von Berzelius, feststellen, das Wismuthoxyd sei zusammengesetzt aus 1 Misch. Gew. Metall und 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff = 148,0376.

Anwendung. — Dieses Oxyd ist nur offizinell als Bestandtheil des basisch salpetersauren Wismuths.

Aufser mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Wismuth noch mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen. Diese Verbindungen haben hier kein Interesse.

Legirungen.

Mit Kalium, Natrium, Arsenik, Antimon, Eisen, Zinn, Tellur, Nikel, Kupfer, Blei, Queksilber, Platin, Palladium und Rhodium.

Wismuthoxyd-Salze.

Gegen die Reagentien zeigen diese Salze folgendes Verhalten: Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie braunschwarz, Schwefelwismuth. — Cyaneisen-Kalium bildet einen weifsen Niederschlag, Cyaneisen-Wismuth. Das saure salpetersaure Wismuthoxyd der Offizinen wird von Cyaneisen-Kalium gewöhnlich hell schwefelgelb gefällt, weil die freie Salpetersäure das Reagens in dreifach (rothes) Cyaneisen-Kalium umwandelt, welches die Wismuthsalze okergelb niederschlägt. — Aetzkali fällt diese Salze weifs, Wismuthoxyd-Hydrat. — Chromsaures Kalli fällt citronengelb, chromsaures Wismuthoxyd. — Jod-Kalium bewirkt einen dunkel chokoladebraunen Niederschlag von Jodwismuth. — Blofses Wasser bildet in den meisten Wismuthoxyd-Salzen, wenn sie nicht

sehr sauer sind, namentlich in dem in den Offizinen vorkommenden salpetersauren Wismuth, eine weifse Fällung, basisches Salz.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Wismuth-Niederschlag. Wismuth-Weifs. Spanisches Weifs. Schmink-Weifs. Perl-Weifs. — *Bismuthum subnitricum. Bismuthum nitricum praecipitatum. Bismuthum oxydatum album. Magisterium bismuthi. Album bismuthi. Marcasita alba hispanica.*

Geschichte. — Die Bereitung dieses schon im 17ten Jahrhundert in den Handel gebrachten Präparates wurde erst im 18ten Jahrhundert bekannt. Seine Bestandtheile bestimmten zuerst genauer V. Rose und Bucholz, und in neuern Zeiten untersuchten es vorzüglich, Geiger, Menigaut und Grouvelle. — Man findet diesen Körper nicht in der Natur.

Bereitung. — Zerstofsenes metallisches Wismuth wird in der nöthigen Menge mit etwas Wasser verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme aufgelöst, so dafs gegen das Ende der Operation ein sehr geringer Ueberschufs von metallischem Wismuth sich im Gefäfse befindet. Die erhaltene Lösung filtrirt man von dem Bodensatze (basisches Salz mit überschüfsigem Metall gemengt) ab, und versetzt die Flüssigkeit solange mit reinem Wasser als noch ein weifser Niederschlag entseht. — Bei dem Zusatz des Wassers zerfällt das durch Behandlung des Metalls mit Salpetersäure nach bekannter Theorie gebildete salpetersaure Wismuthoxyd in basisch salpetersaures Wismuthoxyd, welches den weifsen Niederschlag bildet, und in saures salpetersaures Wismuthoxyd, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt. — Der Niederschlag wird auf dem Filter ausgewaschen, und bei gelinder Wärme im Schatten getroknet. — Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd ist etwas weniges in Wasser löslich; man mufs es daher nicht zu lange abwaschen und bei der Fällung durch Wasser keine zu grofse Menge desselben zusetzen. —

Die abfiltrirte Lösung des sauren Salzes kann, nachdem sie etwas eingedampft ist, mit kohlensaurem Kali gefällt werden. Man erhält dadurch kohlensaures Wismuthoxyd, aus welchem durch Lösung in Salpetersäure wieder salpetersaures Wismuthoxyd bereitet werden kann, und als Nebenprodukt salpetersaures Kali.

Eigenschaften. — Dieses basische Salz findet sich gewöhnlich in den Offizinen als weifses, geruchloses und fast geschmakloses Pulver. Es ist auch fähig in kleinen perlmutterglänzenden Nadeln zu krystallisiren. Am Sonnenlichte färbt es sich allmählig schmutzig grau oder bräunlich, eine Eigenschaft, die aber nach Klaproth nur dem silberhaltigen nicht dem reinen Präparate zukömmt. In der Glühhitze wird es, wie schon oben erwähnt wurde, zu Wismuthoxyd. — Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd ist zwar sehr schwerlöslich, aber nicht unlöslich in Wasser, zumal in heifsem. In Salpetersäure löst es sich leicht auf und wird dann in dieser Lösung durch die obigen Reagentien erkannt.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Grouvelle enthält dieses Salz in 100: 81,37 Wismuthoxyd, 13,97 Salpetersäure, und 4,66 Wasser. — Nach Misch. Gew. (ungefähr) 1 Misch. Gew. Säure, 2 ½ Misch. Gew. Base und 2 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man wendet dieses Präparat nicht selten als kräftiges Reizmittel des Nervensystems an, besonders gegen Magenkrämpfe.

Verfälschungen. — Nach einigen Beobachtern soll das *Magisterium bismuthi* im Handel bisweilen mit Bleiweifs (kohlensaurem Bleioxyd) und mit Stärkmehl verfälscht vorkommen. — Ein Bleiweifs-haltendes Präparat entwikelt mit verdünnten Säuren kohlensaures Gas. Um die beiden Metalle zu trennen löst man das Salz in einem nicht zu grofsen Ueberschufs von Salpetersäure auf, und zersetzt die Lösung mit Schwefelsäure. Der Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Wismuthoxyd wird mit Wasser ausgezogen um das letztere Salz zu lösen. Den Rükstand von schwefelsaurem Bleioxyd glüht man hierauf mit kohlen-

saurem Kali und Kohle, löst das reduzirte metallische Blei in Salpetersäure auf, und prüft die neutralisirte Lösung mit den Reagentien auf Bleisalze. — Die Verfälschung des basisch salpetersauren Wismuths mit Stärkmehl wird die bekannte Prüfung mit Jod, entweder direct oder indem man das Salz mit Wasser auskocht und auf die Flüssigkeit reagirt, sogleich zu erkennen geben.

Wismuth und Wismuthoxyd: J. Davy, Philosophic. Transact. 1812. 169. — Berzelius, Gilb. Annal. XL. 286. — Lagerhielm, Schweigg. Journ. XVII. 416.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd: Geiger, dessen Handb. d. Pharm. 3te Aufl. I. 438. — Grouvelle, Ann. de Chim. et de Phys. XIX. 237. u. Schweigg. Journ. XXXV. 423. — Menigaut, Journ. de Pharm. XIII. 7.

B l e i.

Plumbum. Saturnus.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieses Metall war schon den alten Völkern bekannt. Seine wichtigsten Verbindungen untersuchten in neuern Zeiten besonders: Bucholz, Thomson, Vauquelin und Berzelius. — Man trifft das Blei, wie jedermann weifs, äufserst häufig in der Natur an, und zwar besonders unter folgenden Zuständen: Als metallisches, oder gediegen Blei, nicht häufig: als Bleihyperoxydul, Mennige, selten; als Chlorblei, Hornblei, und als Bleioxyd-Chlorblei, Bleichloroxyd, ebenfalls selten; als Schwefelblei, ungemein verbreitet, das häufigste Bleierz; dann als Schwefelblei mit einigen andern Schwefelmetallen verbunden; als Selenblei. Endlich kömmt das Blei in vielen Bleioxyd-Salzen natürlich vor, wovon ich folgende nenne: phosphorsaures und arseniksaures Bleioxyd, mit Chlorblei, Buntbleierz, Grünbleierz u. s. w.; schwefelsaures Bleioxyd, Bleivitriol; kohlensaures Bleioxyd, Bleispath oder Weifs-Bleierz; thonsaures Bleioxyd, Bleigummi; chromsaures Bleioxyd, Rothbleierz und Vauquelinit, molibdänsaures (Gelbbleierz) und wolframsaures Bleioxyd.

Bereitung. — Das metallische Blei wird im Grofsen entweder direct aus dem Schwefelblei, dem Bleiglanz, abgeschieden und dann Werkblei genannt, oder aber mittelbar aus dem künstlich gewonnenen Bleioxyd, der Bleiglätte, als sog. Frischblei reduzirt. Selten wendet man das natürliche kohlensaure Bleioxyd zur technischen Gewinnung des Bleis an. Ich kann diese Operationen hier nur kurz beschreiben; das Nähere darüber gehört in die technische Chemie.

Zur Darstellung des Werkbleis aus dem Bleiglanz werden gewöhnlich folgende Methoden in Anwendung gebracht. — 1) Man röstet zuerst den Bleiglanz, wobei der Schwefel und ein Theil des Bleis sich oxydiren und schwefelsaures Bleioxyd oder schweflige Säure und Bleioxyd bilden, ein anderer Theil Blei aber der Wirkung des Sauerstoffs der Luft entgeht, schmilzt und als sog. Jungfernblei abfliefst. Der Rükstand von schwefelsaurem Blei, Bleioxyd und noch etwas unzersetztem Schwefelblei wird hierauf mit Kohle und Kalkzusatz geschmolzen. Der Kalk dient zur Aufnahme der Schwefelsäure und die Kohle wirkt reduzirend auf das Bleioxyd nach der gewöhnlichen Theorie. — 2) Sehr einfach und leicht kann auch das metallische Blei dadurch gewonnen werden, dafs man ungerösteten Bleiglanz mit kleinen Stüken von Gufseisen, Abgängen von metallischem Eisen oder mit einem Eisenerz glüht. Der Schwefel verbindet sich vermöge gröfserer Verwandschaft mit dem Eisen zu Schwefeleisen, welches die Schlake bildet, das metallische Blei fliefst ab.

Die Gewinnung des Frischbleis aus der Bleiglätte, dem halbgeschmolzenen unreinen Bleioxyd, ist nichts weiter als eine gewöhnliche Reduction dieses Oxydes mit Kohle. Ebenso geschieht die Abscheidung des Metalls aus dem natürlich vorkommenden kohlensauren Bleioxyd.

Eigenschaften. — Das metallische Blei ist bekanntlich graulich weifs, glänzend, fähig in vierseitigen Pyramiden und in Octaedern zu krystallisiren, weich und dehnbar, doch so, dafs es sich nur in sehr dünne Platten verarbeiten, nicht

aber zu feinem Draht ziehen läfst, weil es eine geringe Zähigkeit besitzt. Das spez. Gew. des reinsten metallischen Bleis beträgt nach Berzelius 11,445. — An trokner atmosphärischer Luft verliert das Blei in der Kälte seinen Metallglanz und überzieht sich nach und nach mit einem grauen Häutchen, welches wie es scheint ein Gemeng von Bleioxyd mit fein zertheiltem metallischem Blei ist. An feuchter Luft, oder wenn man das Metall mit Wasser benetzt, oxydirt es sich vollständig und bildet zugleich durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Atmosphäre kohlensaures Bleioxyd. Bei feiner Zertheilung des Metalls erfolgt die Oxydation besonders rasch. Wenn man z. B. Blei, welches durch Zink aus essigsaurem Bleioxyd gefällt worden ist (einen sog. Bleibaum), nach sorgfältigem Abwaschen an die Luft legt, so überzieht es sich in kurzer Zeit vollständig mit einer weifsen Schichte von kohlensaurem Bleioxyd. Auch in lufthaltigem Wasser oxydirt sich das metallische Blei und löst sich nach Wetzlar als saures kohlensaures Bleioxyd auf; daher die Schädlichkeit bleierner Wasserleitungen. In der Schmelzhitze verwandelt sich das metallische Blei an der Luft in ein Gemeng von Blei mit Bleioxyd, die sog. Bleiasche. Beim Weifsglühen wird es vollständig zu Bleioxyd. — Das Blei gehört bekanntlich zu den leichtflüssigsten Metallen, es schmilzt schon bei 262° C. nach Biot. In der Weifsglühhitze siedet und verdampft es. Endlich löst sich dieses Metall leicht in Salpetersäure auf, und die Reactionen dieser Lösung geben die Gegenwart des Bleis auf das Bestimmteste zu erkennen.

Misch. Gew. = 129,4498.

Anwendung. — Das metallische Blei hat für medizinische Chemie nur in sofern Interesse, als es das Radikal der offizinellen Blei-Präparate ist, und so allgemein verbreitet im Handel vorkömmt.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Das Blei geht drei Verbindungen mit dem Sauerstoff

ein, Bleioxyd, Bleihyperoxydul und Bleihyperoxyd. Die Progression des Sauerstoffs ist 1. 1½. 2.

Bleioxyd.

Gelbes Bleioxyd. Massicot. — *Plumbum oxydatum flavum s. citrinum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Schon Basilius Valentinus beschrieb dieses Metalloxyd, und es scheint, dafs es schon vor ihm bekannt war. In neuern Zeiten wurde es besonders von Berthier, Döbereiner, Vauquelin, Trommsdorff, Bucholz und Berzelius untersucht. — Man findet das Bleioxyd nicht im isolirten Zustande in der Natur, häufig aber in den früher angeführten Salzen.

Bereitung. — Das reine Bleioxyd erhält man durch Glühen des, durch wiederhohlte Krystallisation gereinigten, salpetersauren Bleioxyds. — In den Offizinen kömmt dieses Oxyd immer im unreinen, halbgeschmolzenen Zustande vor unter dem Namen Bleiglätte, *Lithargyrum*, welche, wenn sie eine hellere mehr gelbliche Farbe hat, auch wohl die Benennung Silberglätte, *Argyritis*, führt, und wenn sie dunkler, mehr röthlich aussieht, manchmal Goldglätte, *Chrysitis*, heifst. — Diese Bleiglätte wird nie in den Offizinen dargestellt, sondern im Grofsen bei der Ausscheidung (Abtreibung) des Silbers, oder bisweilen des Goldes, aus dem Werkblei als Nebenprodukt gewonnen. Ich werde beim metallischen Silber diesen Prozefs näher beschreiben.

Eigenschaften. — Das reine Bleioxyd bildet eine hellgelbe Masse die einen rothgelben Strich annimmt und ein röthlichgelbes, geruch- und geschmakloses Pulver giebt. Es schmilzt in der Rothglühhitze zu einem dunkelgelben Glas und verdampft beim schwachen Weifsglühen als sog. Bleirauch, der sich wieder als gelbes Pulver an kalte Körper anlegt. Im halbgeschmolzenen Zustande, als Bleiglätte, ist das Bleioxyd mehr oder weniger röthlich gelb, dicht und von schuppiger Textur. — An der Luft nimmt das Bleioxyd allmählig Kohlensäure auf und verwandelt sich theilweise in kohlensau-

res Bleioxyd. — In Wasser ist es etwas weniges löslich. Diese für ein Oxyd der dritten Classe auffallende Eigenschaft beobachtete schon Scheele (Crells chem. Annal. 1786. 439 und 440.) und Wetzlar bestätigte sie in neuern Zeiten. Die Gegenwart des Bleis in der Flüssigkeit läfst sich nicht nur durch die empfindlichen Reagentien auf dieses Metall nachweisen, sondern auch, zumal wenn reines Bleioxyd nicht Bleiglätte genommen wurde, durch den schwach süfslich herben Geschmak der Lösung und ihre Eigenschaft geröthetes Lakmus wieder zu bläuen, also alkalisch zu reagiren. Das Bleioxyd ist auch fähig mit Wasser ein Hydrat zu bilden, welches aus den Bleioxyd-Salzen durch Alkalien als weifses Pulver niedergeschlagen wird. — In verdünnter Salpetersäure und Essigsäure löst sich das Bleioxyd leicht auf; endlich ist es auch in Alkalien auflöslich.

Bestandtheile. — 100 Theile reines Bleioxyd halten nach Berzelius: 92,829 Blei, 7,171 Sauerstoff. — 1 Misch. Gew. Blei, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 139,4498,

Anwendung. — Das Bleioxyd findet im Zustande der Bleiglätte pharmaceutische Anwendung zur Darstellung von Salben und Pflastern und zur Gewinnung des sechstel essigsauren Bleioxyds. Für sich wird es nicht in der Medizin angewandt, sehr häufig aber in den angeführten Salben und Pflastern und in einigen Bleisalzen.

Verunreinigungen. — Die Bleiglätte aus dem Handel ist gewöhnlich mit Kupferoxyd verunreinigt, dessen Gegenwart dadurch erkannt wird, dafs man das Präparat in verdünnter Salpetersäure löst und die Lösung mit Cyaneisen-Kalium und Ammoniak prüft. Diese Verunreinigung ist ziemlich gleichgültig, aufser wenn die Menge des Kupferoxyds zu beträchtlich wäre. Dasselbe gilt von der Verunreinigung mit Eisenoxyd, welche durch Lösung der Glätte in Essigsäure und Reaction mit Cyaneisen-Kalium, Schwefelcyan-Kalium und Gallusaufgufs nachgewiesen wird.

Bleihyperoxydul.

Rothes Bleioxyd. Mennige. — *Plumbum hyperoxydulatum. Plumbum oxydatum rubrum. Minium.*

Bereitung. — Man gewinnt diesen schon im 13ten Jahrhundert bekannten Körper immer im Grofsen, durch Erhitzen von fein gepulvertem Bleioxyd (Glätte) an der Luft unter öfterm Umrühren bis zum schwachen Rothglühen. Das Bleioxyd nimmt noch mehr Sauerstoff aus der Atmosphäre auf. Die Hitze darf bei dieser Operation nicht zu hoch steigen, weil das Bleihyperoxydul bei stärkerm Glühen einen Theil seines Sauerstoffs wieder abgiebt und neuerdings zu Bleioxyd wird.

Eigenschaften. — Scharlachrothes Pulver, geruch- und geschmaklos, luftbeständig, in starker Glühhitze, wie eben erwähnt wurde, unter Entwiklung von Sauerstoff sich zu Bleioxyd reduzirend, unlöslich in Wasser, nicht fähig mit Säuren Salze zu bilden.

Bestandtheile. — 89,62 Blei, 10,38 Sauerstoff, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Blei, 1 ½ Misch. Gew. Sauerstoff.

Die Mennige findet jetzt mit Recht keine Anwendung mehr in der Medizin. Ehemals war davon ein *Unguentum* und *Emplastrum de Minio* offizinell, welche durch das *Unguentum* und *Emplastrum Lithargyri* vollkommen überflüssig gemacht werden. Es verdient daher dieses Präparat nur in sofern hier noch eine kurze Erwähnung, als es in allen Offizinen als Handelsartikel vorkömmt.

Verfälschungen. — Man trifft die Mennige im Handel bisweilen mit rothem Eisenoxyd und Gemengen, welche dasselbe enthalten z. B. Ziegelsteinmehl, roth gebranntem eisenhaltigem Thon u. d. gl., verfälscht an. Ein solches Präparat bildet mit verdünnter Salzsäure gekocht eine gelbe Lösung, in welcher die bekannten Reagentien einen starken Eisengehalt anzeigen.

Das Bleihyperoxyd, oder das braune Bleioxyd, be-

steht aus 1 Misch. Gew. Metall und 2 Misch. Gew. Sauerstoff und ist nicht offizinell.

Die weiteren Verbindungen, welche das Blei noch mit nichtmetallischen Elementen eingeht, nemlich mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen, sind ohne alle Anwendung in der Medizin und Pharmacie.

Legirungen.

Mit Kalium, Natrium, Silicium, Arsenik, Antimon, Wolfram, Molybdän, Eisen, Zink, Zinn, Tellur, Uran, Nikel, Kupfer, Wismuth, Queksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.

Bleioxyd-Salze.

Die auflöslichen Bleioxyd-Salze besitzen einen widerlich süfsen und zugleich herben, zusammenziehenden Geschmak. — Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie schwarz oder braunschwarz, als Schwefelblei. — Cyaneisen-Kalium bildet einen weifsen Niederschlag von Cyaneisen-Blei. — Aetzkali fällt weifs, Bleioxyd-Hydrat. — Jodkalium bringt einen citronengelben Niederschlag hervor, Jodblei. — Chromsaures Kali fällt ebenfalls citronengelb, chromsaures Bleioxyd. — Schwefelsäure oder ein auflösliches schwefelsaures Salz z. B. schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Bittererde schlagen die Bleioxyd-Salze weifs nieder, als schwefelsaures Bleioxyd. — Chlornatrium, Kochsalz-Lösung, fällt sie weifs, Chlorblei. — Metallisches Zink endlich scheidet aus ihnen metallisches Blei aus, das sich in grauen glänzenden, dentridischen Blättchen (sog. Bleibaum) an das Zink anlegt.

Kohlensaures Bleioxyd.

Bleiweifs. — *Plumbum carbonicum. Cerussa.*

Dieses Salz wird immer im Grofsen, fabrikmäfsig, gewonnen und es findet nur pharmaceutische Anwendung zur Darstellung eines Bleiweifspflasters und der Bleiweifssalbe. Ich mufs mich daher darauf beschränken von seiner Berei-

tung nur das Wesentliche anzugeben, die ausführlichere Behandlung dieses Gegenstandes der technischen Chemie überlassend.

Bereitung. — Man kennt zur Gewinnung des Bleiweifses verschiedenartige Methoden, wovon ich nur folgende, als die gebräuchlichsten, kurz erwähne:

1) Darstellung aus metallischem Blei durch Hülfe von Essig-Dämpfen. — Man giefst auf den Boden von irdenen Töpfen etwas Essig, hängt darüber dünne Bleiplatten auf und bedekt die Töpfe endlich noch mit Bleiplatten. Die Verdampfung des Essigs wird dadurch befördert, dafs man die Töpfe in Mist oder Gerberlohe eingräbt, oder besser dadurch, dafs man sie in besonderen Kammern beiläufig bis zu 40°C. erhitzt. — Die Bleiplatten bedeken sich mit einer Schichte von kohlensaurem Bleioxyd, gemengt mit sechstel essigsaurem Bleioxyd. Diese wird mechanisch weggenommen und entweder direct als reines Bleiweifs in den Handel gebracht oder aber mit den unten anzuführenden Zusätzen gemischt. Die schiefrigen Stüke werden bisweilen besonders, unter dem Namen Schieferweifs versendet. — Die Bildung des Bleiweifses bei dieser Bereitungsart erfolgt nach einer sehr einfachen Theorie. Es sind nemlich hier alle Bedingungen zur Oxydation des Metalls gegeben; atmosphärische Luft, Wasser und freie Säure. Das Blei nimmt also Sauerstoff aus der Luft auf und das gebildete Bleioxyd vereinigt sich mit der Kohlensäure der Atmosphäre. Da aber zugleich Essigdämpfe mit dem Bleioxyd in Berührung kommen, so erzeugt sich nicht blofs kohlensaures, sondern auch basisch, sechstel, essigsaures Bleioxyd. Wenn die Töpfe in Mist eingegraben sind mufs der Zutritt der äufsern Luft bis auf einen gewissen Grade gehindert werden, weil sonst die bei der Fäulnifs sich entwikelnde Hydrothionsäure in zu grofser Menge in den Topf gelangt und durch Bildung von Schwefelblei das Bleiweifs schmutzig weifs färbt.

2) Zersetzung von halb essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) durch kohlensaures Gas. — Nach dieser

von THENARD zuerst angegebenen Methode leitet man in eine Lösung von halbessigsaurem Bleioxyd so lange kohlensaures Gas, welches durch Zersetzung von kohlensaurem Kalk entwikelt oder bei der Verbrennung der Kohlen gesammelt wird, als sich noch ein Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd bildet. Die von demselben abgegossene Flüssigkeit, saures essigsaures Bleioxyd, wird zur Bereitung neuer Quantitäten von halbessigsaurem Bleioxyd verwendet. Das nach diesem Verfahren bereitete Bleiweifs enthält nach WALCHNER kein sechstel essigsaures Blei. Es wird meistens rein in den Handel gebracht, kann indessen wie natürlich auch mit denselben Zusätzen versehen werden wie das vorige Präparat.

Eigenschaften. — Das kohlensaure Bleioxyd ist eine feste weifse Masse, ohne Geruch und Geschmak, luftbeständig und unlöslich in Wasser. Das reine Salz giebt in der Glühhitze Kohlensäure aus und läfst Bleioxyd zurük. Es löst sich unter Entwiklung von kohlensaurem Gas in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure. Das nach der ersten Methode bereitete mit sechstel essigsaurem Bleioxyd gemengte Salz giebt bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben Kohlensäure, Essigsäure aus.

Bestandtheile. — 83,5 Bleioxyd, 16;5 Kohlensäure, nach BERZELIUS. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure. — Nach PFAFF soll das nach der ersten Methode bereitete Bleiweifs basisch kohlensaures Bleioxyd sein, bestehend aus 91 Bleioxyd und 9 Kohlensäure.

Verunreinigungen. — Das im Handel vorkommende Bleiweifs ist sehr häufig mit schwefelsaurem Baryt (Schwerspath), schwefelsaurem Kalk (Gips), mit Kreide, bisweilen mit schwefelsaurem Bleioxyd und, gewifs selten, mit Knochenasche versetzt. Diese Beimischungen sind nicht als Verfälschungen anzusehen; sie werden vielmehr verlangt um das Bleiweifs wohlfeiler als Farbe benützen zu können. — Die Gegenwart des Schwerspaths und Gipses wird auf folgende Weise erkannt. Man löst das Bleiweifs in Essigsäure; bleibt ein Rükstand, so wird dieser mit Kohle geglüht

wobei er sich in Schwefelbarium und Schwefelcalcium verwandelt. Diese Schwefelmetalle werden in Wasser gelöst; Schwefelsäure im geringen Ueberschusse zugemischt fällt den Baryt und die überstehende Flüssigkeit zeigt nach der Neutralisirung mit Ammoniak die Kalk-Reactionen, wenn auch Gips im Bleiweifs enthalten war. — Die Beimischung von Kreide, ein Zusatz der übrigens das Bleiweifs sehr verschlechtert, indem es dadurch als Oelfarbe leicht gelb wird, zeigt sich durch folgende Prüfungsweise. Das Bleiweifs wird in Essigsäure gelöst und so essigsaures Bleioxyd und essigsaurer Kalk gebildet. Man leitet in die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt ist und reagirt nun auf die überstehende, filtrirte Flüssigkeit mit kleesaurem Kali. — Die Gegenwart von schwefelsaurem Bleioxyd wird dadurch bewiesen, dafs das Bleiweifs bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen weifsen Rükstand läfst, der mit kohlensaurem Kali und Kohle geglüht Schwefel-Kalium, (schwefelsaures Kali), und metallisches Blei liefert. — Um die Beimischung von Knochenasche, deren Hauptbestandtheil basisch phosphorsaurer Kalk ist, zu erkennen, digerirt man das Bleiweifs mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, fällt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und erhält so phosphorsaures Ammoniak in der Flüssigkeit, welches nach dem Eindampfen zur Trokne und Glühen im Platin- oder Porzellantiegel Phosphorsäure zurükläfst.

Zur Bereitung des *Unguentum* und *Emplastrum Cerussae* mufs immer reines Bleiweifs genommen werden.

Von den übrigen Bleioxyd-Salzen sind nur noch das einfach und halb essigsaure Bleioxyd offizinell, welche ich in der organischen Chemie abhandeln werde.

Blei und seine Oxyde: Bucholz, Gehlens n. Journ. d. Chemie, V. 253. — Berzelius, Ann. d. Chim. LXXVIII. 11 u. 16 u. Gilb. Annal. XLVI. 131. — Wetzlar, Schweigg. Journ. LIV. 324.

Kohlensaures Bleioxyd: Klaproth, Beiträge, III. 167. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXVII. 83. — Walchner, Schweigg. Journ. XLVIII. 257. — Pfaff, Schweigg. Journ. LIII. 119.

III. Metalle der Erze, welche für sich reduzirbare Oxyde erzeugen.

Die Metalle dieser letzten Ordnung der dritten Classe zeichnen sich sehr bestimmt von allen übrigen dadurch aus, dafs ihre Oxyde bei erhöhter Temperatur ohne Zusatz eines andern Körpers Sauerstoff abgeben, während sich das Metall im gediegenen Zustande ausscheidet. Dieses Verhalten zeigen acht Metalle: das Queksilber, Silber, Gold, Platin, Osmium, Palladium, Rhodium und Iridium. — Nur die vier ersten finden medizinische oder pharmaceutische Anwendung.

Queksilber.

Hydrargyrum. Mercurius. Argentum vivum.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Schon die Alten kannten dieses Metall. Die Alchymisten beschäftigten sich besonders eifrig mit demselben und entdekten viele seiner Verbindungen. In den neuern Zeiten erhielten wir Untersuchungen über das Queksilber und seine Präparate besonders von Brancamp und Siqueira-Oliva, Proust, Donavan, Fourcroy und Thenard, V. Rose, Chenevix und Sefström. — Man trifft dieses Metall in der Natur im gediegenen Zustande; dann als Schwefelqueksilber, sog. Zinnober, am häufigsten; ferner als einfach Chlorqueksilber im Queksilber-Hornerz, sehr selten; als Schwefelkohlenstoff-Queksilber, im Queksilber-Lebererz, selten; endlich amalgamirt mit Silber.

Bereitung. — Die Darstellung des Queksilbers geschieht im Grofsen meistens aus dem natürlichen Schwefelqueksilber. Dieses Erz wird gewöhnlich in irdenen Retorten oder Töpfen, welche mit irdenen Vorlagen versehen sind, mit Kalk gemengt im Galeerenofen destillirt. Es bildet sich Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Kalk, nach der schon bekannten Theorie der Wirkung des Schwefels auf die Alkalien, das metallische

Queksilber wird frei, verflüchtigt sich und condensirt sich wieder in der Vorlage. — Aus dem gediegenen Queksilber erhält man das Metall entweder durch bloſses Schlemmen, wobei das schwere Queksilber sich schnell zu Boden setzt, oder durch einfache Destillation des Erzes in irdenen Gefäſsen.

Eigenschaften. — Das Queksilber ist wie bekannt ungefähr zinnweiſs, glänzend und das einzige bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssige Metall. Es gefriert bei — 39° bis 40°, und ist dann dehnbar und fähig in Octaedern zu krystallisiren. Sein spez. Gew. beträgt 13,568 nach Cavendish und Brisson. Es gehört bekanntlich zu den flüchtigen Metallen und sein Siedepunkt liegt nach Heinrich bei 356°. — Das Queksilber oxydirt sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht an der Luft. Man glaubte früher, daſs es durch langes Rütteln in Gefäſsen, die nur atmosphärische Luft enthalten, oder durch Zusammenreiben mit verschiedenen Stoffen z. B. Fett, Gummi, Zuker, Alkalien, Weinstein u. s. w. sich in Queksilberoxydul verwandle. Durch diese Operationen, das Tödten oder Extinguiren des Queksilbers, verliert es zwar seinen Metallglanz und wird zu einem grauen oder schwarzgrauen Pulver, welches aber, besonders nach den Versuchen von A. Vogel kein Oxyd, sondern nur fein zertheiltes metallisches Queksilber ist. Sowohl die graue Quek-silber-Salbe (*Unguentum hydrargyri cinereum*, *Unguentum neapolitanum*), als der ehemals offizinelle *Mercurius gummosus Plenkii*, *Merc. sacharatus*, *alcalisatus*, *tartarisatus etc.* enthalten also sämmtlich das Queksilber im metallischen Zustande. — Wird aber Queksilber an der Luft bis zum Sieden erhitzt, so nimmt es allmälig Sauerstoff auf und bildet damit rothes Queksilberoxyd. — In Salpetersäure löst sich dieses Metall leicht auf. War bei dieser Operation das Queksilber in etwas beträchtlichem Ueberschuſs, so enthält die Lösung salpetersaures Queksilberoxydul; wurde umgekehrt überschüssige Salpetersäure genommen, so zeigt die Flüssigkeit die Reactionen der Queksilberoxyd-Salze.

Misch. Gew. = 126,5822.

Anwendung. — Das metallische Queksilber wurde ehemals in seinem gewöhnlichen flüssigen Zustande gegen Verschlingungen und Verengerungen des Darmkanals als mechanisches Mittel, um durch sein Gewicht die Strictur zu heben, angewandt. Jetzt ist diese Benützung des Metalls entweder nur noch höchst selten, oder ganz aufser Gebrauch gekommen. In Salbenform, sehr fein zertheilt, wird aber das gediegene Queksilber ungemein häufig angewandt. Aufserdem hat es medizinische Wichtigkeit als das Radikal der vielen offizinellen Queksilber-Präparate. — Pharmaceutisch findet dieses Metall eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Darstellung der meisten Mercurial-Mittel und zur Auffassung der im Wasser löslichen Gase.

Verunreinigungen. — Das metallische Queksilber des Handels ist nicht selten mit Blei und Zinn, bisweilen mit Wismuth und Zink, verunreinigt oder verfälscht. Verdacht einer solchen Beimischung giebt die Eigenschaft des Queksilbers beim Herumlaufen auf einer glatten Fläche, z. B. einem Porcellan-Teller, kleine Kugeln zu bilden, welche einen dünnen Schweif nach sich ziehen, und ein graues mattglänzendes Pulver an einzelnen Stellen zurüklassen. Genauer läfst sich die Gegenwart der fremden Metalle dadurch nachweisen, dafs man etwas Queksilber in einem offenen hessischen Tiegelchen unter einem gut ziehenden Schornstein verflüchtigt, so dafs die Dämpfe von dem Arbeiter weggeweht werden, wobei die fremden Stoffe, als nicht oder nur sehr schwierig flüchtig, gröfstentheils zurükbleiben. — Um die Reinigung eines solchen Metalls vorzunehmen ist folgendes Verfahren für die medizinischen Zweke vollkommen genügend. Man giefst das Metall in eine irdene oder gute gläserne Retorte, in welche vorher nach Berzelius, ⅓ bis ¼ vom Gewichte des Queksilbers Eisenfeile gebracht worden ist, um das starke Aufstofsen während des Siedens zu verhindern. Hierauf legt man eine gläserne Vorlage an, in der sich etwas Wasser befindet, und deren Hals so weit ist, dafs die Mündung des Retortenhalses bis über den Wasserspiegel hineinreicht, doch

ohne denselben zu berühren. Diese Einrichtung soll dem Zerspringen der Vorlage durch die Berührung mit dem übergehenden heifsen Metall vorbeugen. Das Queksilber wird zum Sieden erhitzt und in die Vorlage überdestillirt; die fremden Metalle bleiben gröfstentheils zurük. Eine geringe Quantität der beigemischten Verunreinigungen geht zwar allerdings mit den Dämpfen des Quecksilbers über, aber diese Menge der fremden Stoffe ist so unbedeutend, dafs ein solches Queksilber zum medizinischen Gebrauche vollkommen tauglich ist. — Sollte man chemisch reines zu analytischen Zweken haben wollen, so müfste reiner Zinnober im Kleinen mit Aetzkalk destillirt werden.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Das Quecksilber bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen ein Oxydul und ein Oxyd. Das erstere ist eine schwächere Salzbase, als das letztere. Berzelius nimmt darum an das Oxydul enthalte 2 Misch. Gew. Metall und 1 Misch. Gew. Sauerstoff und das Oxyd 1 Misch. Gew. Metall und 1 Misch. Gew. Sauerstoff. Wenn auch jener Grund nicht gerade entscheidend ist, so giebt er doch dieser Ansicht sehr viele Wahrscheinlichkeit.

Queksilberoxydul.

Schwarzes Queksilberoxyd. — *Hydrargyrum oxydulatum nigrum. Mercurius Moscati.*

Geschichte. — Dieses Oxyd scheint zuerst, wiewohl noch unrein von Saunders 1776 abgeschieden und als eigenthümlich erkannt worden zu sein. Rein lehrte es Moscat 1796. darstellen. In neuern Zeiten wurde es besonders von Donovan, Guibourt, Fourcroy und Thenard, und von Sefström untersucht. — Man findet diesen Körper nicht in der Natur.

Bereitung. — Einfach Chlorqueksilber (*Mercurius*

dulcis) wird feingepulvert, mit Ueberschufs von Aetzkali-Lösung gelinde erwärmt und zusammengerieben, das erhaltene schwarze Pulver dann ausgewaschen und getroknet. — Die Produkte dieser Operation sind Queksilberoxydul und Chlorkalium, welches letztere gelöst bleibt. Es ist somit klar, dafs der Sauerstoff des Kalis sich mit dem Queksilber des einfach Chlorqueksilbers vereinigt und das Chlor desselben mit dem Kalium, welches aus dem Kali hiedurch frei geworden ist.

Eigenschaften. — Schwarzes, geruch- und geschmakloses Pulver, luftbeständig, schon in der Siedhitze des Wassers in metallisches Queksilber und rothes Queksilberoxyd zerfallend und bei noch höherer Temperatur in Metall und Sauerstoff; unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salpetersäure und in dieser Lösung durch die Reactionen der Queksilberoxydul-Salze characterisirt.

Bestandtheile. — 96,2 Queksilber, 3,8 Sauerstoff, nach SEFSTRÖM. — 2 Misch. Gew. Metall, (aus schon angeführtem Grunde) und 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 263,1644.

Das reine Queksilberoxydul findet keine medizinische Anwendung, es ist aber offizinell in dem folgenden Präparate.

HAHNEMANNS auflösliches Queksilber.

Mercurius solubilis HAHNEMANNI. (Sehr unrichtig: *Hydrargyrum oxydulatum nigrum.)*

Es ist wohl am zwekmäfsigsten dieses Präparat mit seinem alten Trivialnamen zu bezeichnen, da es ein blofses Gemeng zu sein scheint und ein richtiger systematischer Name viel zu lang wäre.

Geschichte. — HAHNEMANN stellte im Jahre 1786. dieses Arzneimittel zuerst dar. In neuern Zeiten beschäftigten sich besonders mit Untersuchungen über die Bereitung und Zusammensetzung desselben: MITSCHERLICH, d. j., PAGENSTECHER und SOUBEIRAN. — Es findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Eine Lösung von reinem, oxydfreiem,

salpetersaurem Queksilberoxydul in 12 — 16 Theilen Wasser wird unter beständigem Umrühren solange mit stark verdünntem Aetzammoniak versetzt, als noch ein rein schwarzer Niederschlag entsteht, nicht aber bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. — Man sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wascht ihn aus und troknet ihn an einem lauwarmen schattigen Orte.

Theorie. — Der *Mercurius solubilis* *HAHNEMANNI* scheint am richtigsten, mit SOUBEIRAN, als ein Gemeng von freiem Queksilberoxydul mit basisch salpetersaurem Ammoniak-Queksilberoxydul angesehen werden zu können. Wird nun Ammoniak zu der Lösung des salpetersauren Queksilberoxyduls gemischt, so bildet sich salpetersaures Ammoniak und Queksilberoxydul fällt sich als schwarzes Pulver. Ein Theil des salpetersauren Ammoniaks geht dann mit einem andern Antheil von Queksilberoxydul in Verbindung und dieses basische Doppelsalz, ein weifses unlösliches Pulver, mengt sich dem vorigen Niederschlage bei. — Wird das Ammoniak nicht im verdünnten Zustande angewendet, sondern konzentrirt, so wirkt es (nach den Regeln der prädisponirenden Verwandschaft) zersetzend auf einen Antheil von Queksilberoxydul ein. Dieses zerfällt in metallisches Queksilber und Sauerstoff. Ersteres fällt sich, letzterer geht mit etwas Queksilberoxydul zu Oxyd in Verbindung, und es entsteht dann statt des obigen Doppelsalzes, salpetersaures Ammoniak-Queksilberoxyd in so reichlicher Quantität, dafs der sonst schwarze Niederschlag davon grau gefärbt wird. Man erhält also, wenn die Vorsicht das Ammoniak stark zu verdünnen versäumt wurde, einen *Mercurius HAHNEMANNI* der mit salpetersaurem Ammoniak-Queksilberoxyd einem Salze das viel heftiger auf den Organismus wirkt, als das salpetersaure Ammoniak-Queksilberoxydul, und mit metallischem Queksilber verunreinigt ist. — Setzt man gegen das Ende der Operation auch nur verdünntes Ammoniak aber im Ueberschusse zu, so bildet sich salpetersaures Ammoniak-Queksilberoxydul in zu reich-

licher Menge und auch dieses Salz färbt dann den Niederschlag grau.

Eigenschaften. — Schwarzes, geruch- und geschmakloses Pulver, unlöslich in Wasser, bei erhöhter Temperatur unter vollständiger Zersetzung sich verflüchtigend, mit Schwefelsäure Salpetersäure und mit Alkalien Ammoniak entwikelnd. Verdünnte kalte Salpetersäure zieht aus dem *Mercurius HAHNEMANNI* Queksilberoxydul aus und läfst basisch salpetersaures Queksilberoxydul als weifses Pulver zurük.

Bestandtheile. — Es ist schon erwähnt worden, dafs man dieses Präparat, nach SOUBEIRAN, als ein Gemeng von freiem Queksilberoxydul mit basisch salpetersaurem Ammoniak-Queksilberoxydul ansehen könne. Dieses letztere Salz ist nach SOUBEIRANS Versuchen eine Verbindung von 92,3 Queksilberoxydul mit 7,6 salpetersaurem Ammoniak, oder 4 Misch. Gew. des erstern und 1 Misch. Gew. des letztern Körpers. — MITSCHERLICH d. j. sieht den *Mercurius HAHNEMANNI* für eine chemische Verbindung von salpetersaurem Ammoniak mit sämmtlichem Queksilberoxydul an. Allein schon die schwarze Farbe des Präparats, dann die Existenz des von SOUBEIRAN dargestellten basisch salpetersauren Ammoniak-Queksilberoxyduls, welches durch kalte verdünnte Salpetersäure aus dem *Merc. HAHN.* isolirt abgeschieden wird, während sich Queksilberoxydul löst, machen es wahrscheinlicher, dafs dieses Arzneimittel nur ein Gemeng sei.

Anwendung. — Der *Mercurius solubilis HAHNEMANNI* wird häufig als Reizmittel des Lymph-Systems angewandt in allen Fällen, wo die Mercurialien überhaupt indizirt sind. Er gehört zu den gelindern Queksilber-Präparaten.

Verunreinigungen. — Wegen fehlerhafter Bereitung kann dieses Arzneimittel mit salpetersaurem Ammoniak-Queksilberoxyd und dann zugleich mit metallischem Queksilber gemengt sein. In diesem Falle zeigt es, unter der Luppe Queksilberkügelchen und läfst bei der Lösung in Essigsäure metallisches Queksilber zurük. — Eine zufällige Verwechslung des Präparates mit schwarzem Schwefelqueksilber würde

leicht dadurch zu erkennen sein, dafs diese letztere Verbindung bei der Erhitzung in verschlossenen Gefäfsen, sich als rothes Schwefelqueksilber (Zinnober) sublimirt.

Ein in der Zusammensetzung und Bereitung dem *Mercurius* HAHNEMANNII nahe kommendes Präparat ist der *Mercurius cinereus* BLACKII, welcher durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Queksilberoxydul mit kohlensaurem Ammoniak gewonnen wird, und sich von dem *Merc.* HAHN. durch einen beträchtlichen Gehalt an kohlensaurem Queksilberoxydul und daher durch eine graue Farbe unterscheidet. Dieses Gemeng ist bei uns nicht offizinell.

Queksilberoxyd.

Rothes Queksilberoxyd. Rother Präzipitat. — *Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber.*

Geschichte. — Der Alchymist RAYMUNDUS LULLIUS kannte bereits im 13ten Jahrhundert die Darstellung dieses Körpers durch Erhitzung des salpetersauren Queksilberoxyds. Gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts war auch die Bildung des Queksilberoxyds beim Erhitzen des Metalls an der Luft schon bekannt. Die neuern Chemiker, denen wir analytische Untersuchungen über dieses Oxyd verdanken, sind vorzüglich: V. ROSE, PROUST, DONOVAN, FOURCROY und THENARD und SEFSTRÖM. — In der Natur findet sich das Queksilberoxyd nicht.

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. wird ein Pfund reines metallisches Queksilber bei gelinder Wärme in der nöthigen Menge (salzsäurefreier) Salpetersäure gelöst, die Lösung des nach bekannter Theorie gebildeten salpetersauren Queksilberoxyds zur Trokne abgedampft und der Rükstand mit einem Pfund metallischem Queksilber bis zum Verschwinden aller Metall-Kügelchen zusammengerieben. Dieses Gemeng erhitzt man hierauf vorsichtig, d. h. nicht zu heftig und höchstens bis zum dunkeln Rothglühen, in einem irdenen Tiegel solange, als noch röthliche Dämpfe von salpetriger Säure wahrzunehmen sind. — Die Salpeter-

säure wird bei der erhöhten Temperatur ausgetrieben, entwikelt salpetrige Säure und giebt Sauerstoff an das metallische Queksilber ab, so dafs zwei Antheile desselben zurükbleiben, das neugebildete und das aus dem salpetersauren Salz. Man erhält also durch eine und dieselbe Operation eine viel gröfsere Menge Queksilberoxyd, als wenn nur salpetersaures Queksilber ohne Zusatz von gediegenem Queksilber erhitzt würde, wie es auch öfters geschieht. — Die Methode das Queksilberoxyd durch Kochen von metallischem Queksilber in einem Glaskolben mit langem engem Hals während mehreren Monaten zu bereiten ist aus leicht begreiflichen Gründen zu pharmaceutischen Zweken nicht besonders empfehlenswerth. Die ältern Chemiker nannten das auf diese Weise gewonnene Oxyd, *Mercurius praecipitatus per se.*

Eigenschaften. — Das Queksilberoxyd ist ein scharlachrothes Pulver, oder in hellrothen glänzenden Schüppchen krystallisirt. Im krystallinischen Zustande kömmt es besonders aus den holländischen Fabriken und kann auch so im Kleinen dargestellt werden, wenn krystallisirtes, nicht gepulvertes, salpetersaures Queksilberoxyd langsam erhitzt wird. Es hat keinen Geruch und ist Anfangs geschmaklos, bald aber entwikelt sich ein widerlicher, herber und scharfer Metallgeschmak. Bei erhöhter Temperatur färbt es sich zuerst dunkler, und in der Glühhitze zerfällt es in Sauerstoffgas und metallisches Queksilber; man mufs daher bei der Bereitung des Queksilberoxyds sich wohl in Acht nehmen die Temperatur nicht zu sehr zu steigern. Durch längeres Aussetzen an das Sonnenlicht zerlegt es sich nach Guibourt ebenfalls in Sauerstoff und Metall. An der Luft verändert es sich nicht. — Nach Thomson, Donovan und Guibourt löst sich das Queksilberoxyd etwas weniges in Wasser auf; nach Ure und Geiger ist es aber im reinen Zustande unlöslich. Nach meinen Versuchen löst es sich allerdings zu einer Spur auf. Queksilberoxyd, zur Verjagung aller Salpetersäure nochmals während ¼ Stunde heftig geglüht, lieferte mit heifsem Wasser gerüttelt eine Flüssigkeit, die nach dem Filtriren von Hydrothionsäure und Schwefelnatrium deutlich ge-

bräunt wurde. — Das Queksilberoxyd bildet mit Wasser ein Hydrat, welches aus seinen Salzen durch Aetzkali oder Kalkwasser als hellgelbes Pulver gefällt wird. — In verdünnter Salpetersäure löst sich dieses Oxyd leicht auf.

Bestandtheile. — 92,68 Queksilber, 7,32 Sauerstoff, nach Sefström. — 1 Misch. Gew. Queksilber, 1 Misch. Gew. Sauerstoff = 136,5822.

Anwendung. — Das rothe Queksilberoxyd ist eines der heftigsten Queksilbermittel, welches innerlich genommen schon in sehr kleiner Dose als ätzendes Gift wirkt. Es wird daher vorzugsweise äufserlich angewandt, besonders als Aetzmittel bei syphilitischen Geschwüren, und als Reizmittel gegen chronische Augenentzündungen.

Verunreinigungen und Verfälschungen. — Wenn das salpetersaure Queksilberoxyd nicht gehörig erhitzt wurde, so enthält das Oxyd noch etwas von dem salpetersauren Salz. In diesem Falle entwikelt es beim gelinden Glühen röthliche Dämpfe von salpetriger Säure. — Man hat das aus dem Handel bezogene Präparat mit rothem Bleioxyd, Eisenoxyd, Ziegelmehl u. d. gl. verfälscht gefunden. Unterwirft man ein solches Oxyd einer starken Glühhitze im Tiegel, so verflüchtigt es sich unter Zersetzung und die fremden Beimischungen bleiben zurük. Durch Behandlung des Rükstandes mit Salpetersäure, oder, um das Eisenoxyd zu lösen, mit Salzsäure, und Reaction auf die neutralisirte Flüssigkeit lassen sich diese Verfälschungen leicht entdeken.

Mit dem Wasserstoff und Stikstoff für sich allein geht das Queksilber nicht in Verbindung; es bildet aber mit Wasserstoff und Ammoniak die interessante Substanz, welche Berzelius für ein Ammonium-Amalgam ansieht, und die wir S. 285 schon kurz betrachtet haben.

Die Verbindungen des Queksilbers mit dem Chlor sind die medizinisch wichtigsten Mercurial-Präparate; ich werde daher dieselben mit besonderer Ausführlichkeit abhandeln. — Das Queksilber vereinigt sich mit dem Chlor in zwei Verhältnissen, welche den Oxydationsstufen entsprechen, mit

der gewöhnlichen Modification, dafs die Zahl der Misch. Gew. des Chlors noch so grofs ist, als jene der Misch. Gew. des Sauerstoffs. Die erste Verbindung enthält also: 2 Misch. Gew. Queksilber und 2 Misch. Gew. Chlor, die zweite: 1 Misch. Gew. Queksilber, 2 Misch. Gew. Chlor. — Es scheint am zwekmäfsigsten die erste Verbindung, da sie gleiche Misch. Gew. Metall und Chlor enthält, einfach Chlorqueksilber zu nennen und die zweite doppelt Chlorqueksilber, mit welchem letztern Namen ohnehin diese zweite Verbindung bezeichnet werden müfste.

Einfach Chlorqueksiber.

Salzsaures Queksilberoxydul. Mildes salzsaures Queksilber. Versüfstes Queksilber. Calomel. — *Hydrargyrum chloratum. Hydrargyrum muriaticum mite s. oxydulatum. Mercurius dulcis. Calomel. Calomelas. Panacea mercurialis.* — (Da der systematische Name *Hydrargyrum chloratum* leicht zu einer sehr nachtheiligen Verwechslung mit *Hydrarygrum bichloratum*, doppelt Chlorqueksilber, Anlafs geben könnte, so möchte es wohl am zwekmäfsigsten sein bei der medizinischen Anwendung des einfach Chlorqueksilbers sich des alten Trivialnamens *Mercurius dulcis* zu bedienen.)

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Diese Verbindung scheint zuerst von Beguin 1608. beschrieben worden zu sein. Zwekmäfsige Vorschriften zur Bereitung derselben erhielten wir besonders von den Herausgebern der Edinburger Pharmakopoe vom J. 1735, ferner von Bonz, Benthly und Hermbstädt, dann von Scheele; über die Zusammensetzung des einfach Chlorqueksilbers machten Zoboada, Proust, Stromeier und Chenevix Untersuchungen bekannt. — Man findet diesen Körper nur sehr selten in der Natur, als Queksilber-Hornerz der Mineralogen.

Bereitung. — Man befolgt zur Gewinnung des einfach Chlorqueksilbers im Allgemeinen zwei Hauptmethoden, die Darstellung auf troknem Wege, oder durch Sublimation, und jene auf nassem Wege, oder durch Fällung.

1) Darstellung durch Sublimation. — Diese Methode erleidet vorzüglich folgende Modificationen:

a) 4 Theile doppelt Chlorqueksilber werden unter Befeuchtung mit Weingeist, um die Bildung des schädlichen, giftigen Staubes zu hindern, mit 3 Theilen metallischem Queksilber solange zusammengerieben, bis alle Metall-Kügelchen verschwunden sind. Das Gemeng wird hierauf in einem Glaskolben mit langem Halse bei allmälig verstärktem Feuer sublimirt. Es legt sich eine weiſse Schichte von *Mercurius dulcis* an, die man durch Zerschlagen des Kolbens abnimmt, fein pulvert und hierauf solange mit heiſsem Wasser auswascht, als die Reagentien in der Flüssigkeit noch doppelt Chlorqueksilber anzeigen. Dieses unumgänglich nöthige Auswaschen hat den Zwek das doppelt Chlorqueksilber, welches sich nicht selten mit dem *Mercurius dulcis* sublimirt hat, zu entfernen, und so das Präparat von einer sehr schädlichen Beimischung zu reinigen. Der Rükstand wird getroknet und im Schatten aufbewahrt. — Es ist klar, daſs bei dieser Operation das einfach Chlorqueksilber sich dadurch bildet, daſs das doppelt Chlorqueksilber von dem zugesetzten metallischen Queksilber noch 1 Misch. Gew. aufnimmt, wodurch eine Verbindung entsteht von 2 Queksilber mit 2 Chlor, der *Mercurius dulcis.*

b) Man bereitet sich zuerst schwefelsaures Queksilberoxydul durch Kochen von 2 Theilen metallischem Queksilber mit 1 Theil englischer Schwefelsäure, solange sich noch weiſse Dämpfe von schwefliger Säure entwikeln und bis die Masse, unter Umrühren, zur staubigen Trokenheit eingedampft ist. — Die Schwefelsäure theilt sich bei dieser Operation in zwei Theile, der eine zerfällt in schweflige Säure, welche sich verflüchtigt, und in Sauerstoff, der sich mit dem Queksilber zu Queksilberoxydul vereinigt; mit diesem letztern geht dann der zweite unzersetzt gebliebene Antheil von Schwefelsäure in Verbindung. — Dieses schwefelsaure Queksilberoxydul wird nun mit gleichen Gewichtstheilen troknem Chlornatrium, (Kochsalz) innig gemengt,

und die Masse in einem Glaskolben mit langem Halse solange erhitzt, als sich noch weiſse Dämpfe im Grunde des Gefäſses erzeugen. Man zerschlägt den Kolben, pulvert den *Mercurius dulcis* und wascht ihn wie vorhin mit heiſsem Wasser aus, um ihn von dem allenfalls anhängenden doppelt Chlorqueksilber zu befreien. Der Rükstand von schwefelsaurem Natron im Grunde des Kolbens darf nicht zur medizinischen Anwendung benützt werden, weil ihm leicht noch etwas schwefelsaures Queksilberoxydul anhängen könnte. — Die Theorie dieses letzten Theils der Operation ist einfach. Das Chlor des Chlornatriums vereinigt sich mit dem Queksilber, das Natrium mit dem Sauerstoff des Queksilberoxyduls zu Natron, und mit diesem endlich die Schwefelsäure, so daſs sich also einfach Chlorqueksilber und schwefelsaures Natron bilden. Es entsteht hier nur einfach Chlorqueksilber, weil die 2 Misch. Gew. Chlor des Chlornatriums sich mit den 2 Misch. Gew. Queksilber des Queksilberoxyduls vereinigen, während 1 Misch. Gew. Sauerstoff des Oxyduls mit dem 1 Misch. Gew. Natrium Natron erzeugt.

c) Statt, wie nach der vorigen Methode, zuerst schwefelsaures Queksilberoxydul darzustellen, kann man auch den *Mercurius dulcis* aus schwefelsaurem Queksilberoxyd und Kochsalz bereiten, aber dann muſs noch metallisches Queksilber zugesetzt werden, weil sich sonst nicht einfach, sondern doppelt Chlorqueksilber bilden würde. — Man erhitzt 1 Theil metallisches Queksilber mit 1 ½ Theilen englischer Schwefelsäure bis zur Trokne. Es bildet sich unter Entwiklung von schwefligsaurem Gas schwefelsaures Queksilberoxyd, weil hier die Menge der Schwefelsäure beträchtlicher ist, als bei der vorigen Operation, das Metall also auch mehr Sauerstoff aufnehmen kann. — 31 Theile des troknen Salzes werden nun auf das genaueste mit 20 ⅓ metallischem Queksilber zusammengerieben und hierauf mit 15 — 20 Theilen fein gepulvertem Chlornatrium (Kochsalz) gemischt. Man unterwirft das Ganze der Sublimation wie vorhin und wascht den erhaltenen *Mercurius*

dulcis sorgfältig mit heifsem Wasser aus. — Bei der Wirkung des schwefelsauren Queksilberoxyds auf das Chlornatrium bildet sich zuerst schwefelsaures Natron und doppelt Chlorqueksilber (Sublimat). Das Queksilberoxyd enthält nemlich 1 Misch Gew. Queksilber und 1 Misch. Gew. Sauerstoff, das Chlornatrium aber 1 Misch. Gew. Natrium, 2 Misch. Gew. Chlor. Während nun 1 Misch. Gew. Sauerstoff aus dem Oxyde sich mit einem Misch. Gew. Natrium vereinigt, werden 1 Misch. Gew. metallisches Queksilber einerseits und andererseits 2 Misch. Gew. Chlor frei, gerade das Verhältnifs um doppelt Chlorqueksilber zu bilden. Das zugesetzte metallische Queksilber verbindet sich hierauf mit dem zweiten Misch. Gew. Chlor, und so entsteht eine Verbindung von 2 Misch. Gew. Queksilber mit 2 Misch. Gew. Chlor, das einfach Chlorqueksilber.

Um das auf troknem Wege dargestellte einfach Chlorqueksilber in möglichst feiner Zertheilung zu erhalten, haben Jewel und Henry d. Sohn vorgeschlagen die Dämpfe desselben in ein Gefäfs mit heifsem Wasser zu leiten, wodurch sie als zartes Pulver in das Wasser niederfallen. Ich führe dieses Verfahren an ohne es gerade als zwekmäfsig zu empfehlen. Wenn man sehr fein zertheilten *Mercurius dulcis* haben will ist es gewifs am einfachsten ihn nach der folgenden Methode, auf nassem Wege, darzustellen.

Bereitung durch Fällung. — Diese sehr einfache und zwekmäfsige Methode wurde von Scheele 1778. angegeben. — Man bereitet zuerst reines, von Oxyd freies, salpetersaures Queksilberoxydul, auf die später anzuführende Weise. Dieses Salz wird nun in beiläufig 16 Theilen destillirtem Wasser gelöst und, wenn die Lösung nicht schon sauer ist, mit etwas Salpetersäure versetzt. Es ist unumgänglich nothwendig, dafs die Flüssigkeit freie Säure enthalte, weil sonst, wenn sie neutral wäre, bei der Fällung des *Mercurius dulcis*, oder schon bei der Verdünnung mit Wasser sich basisch salpetersaures Queksilberoxydul als unlösliches weifses Pulver abscheiden würde. Diese Beimi-

schung wäre sehr nachtheilig, denn das basische Salz wirkt viel heftiger auf den Organismus als das einfach Chlorquecksilber. Noch schädlicher wäre die Verunreinigung mit basisch salpetersaurem Queksilberoxyd, welches sich aus dem unreinen oxydhaltigen Salze ebenfalls bei der Neutralität der Flüssigkeit fällen würde. — Zu der sauren Lösung setzt man nun solange eine verdünnte Auflösung von Kochsalz, als sich noch ein weifser Niederschlag, der *Mercurius dulcis*, bildet. Dieser wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen und dann getroknet. — Die Theorie dieser Bereitung des einfach Chlorqueksilbers ist aus dem früher gesagten klar. Man erhält in der Flüssigkeit salpetersaures Natron und es entsteht nur die erste Verbindung des Queksilbers mit dem Chlor, weil Queksilberoxydul auf das Chlornatrium wirkt, also die 2 Misch. Gew. Chlor dieses letzteren auch 2 Misch. Gew. Metall im Oxydul finden. — Der nach SCHEELE bereitete *Mercurius dulcis* unterscheidet sich von dem durch Sublimation erhaltenen nur durch eine viel feinere Zertheilung. Er wirkt darum kräftiger auf den Organismus ein.

Eigenschaften. — Das einfach Chlorqueksilber bildet im sublimirten Zustande eine weifse feste schwere Masse, auf einer Seite glatt, auf der andern aus glänzenden krystallinischen Nadeln zusammengesetzt. Die Krystalle sind auch manchmal rhombische Tafeln oder vierseitige Säulen mit solchen Pyramiden zugespitzt. Auf nassem Wege bereitet ist es ein sehr zartes glänzend weifses Pulver. Auch der sublimirte *Mercurius dulcis* findet sich gewöhnlich in den Offizinen im pulvrigen Zustande, weil er zur Entfernung des doppelt Chlorqueksilbers mit Wasser ausgewaschen werden mufs. Dieses Chlormetall ist vollkommen geruch- und geschmaklos. Dem Lichte ausgesetzt färbt es sich allmälig schmutzig gelb und später selbst braun, ohne aber dadurch eine Zersetzung zu erleiden. Schon unter der Glühhitze verflüchtigt sich das einfach Chlorqueksilber in weifsen Dämpfen. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich

oder wenigstens so schwer löslich, dafs man es in medizinischer Beziehung für unlöslich ansehen kann. — Bei der Behandlung mit Aetzkali-Lösung oder überhaupt mit Lösungen von Alkalien scheidet sich aus dem *Mercurius dulcis* ein schwarzes Pulver von Queksilberoxydul ab, während sich nach bekannter Theorie ein neues lösliches Chlorid des Alkalimetalls erzeugt. Ehemals war eine solche Mischung von Kalkwasser mit *Mercurius dulcis* unter dem Namen *Aqua nigra* offizinell. — Dieses Verhalten gegen Alkalien in Verbindung mit den physischen Characteren und der Flüchtigkeit ist schon hinreichend um die Gegenwart des einfach Chlorqueksilbers zu erkennen. Man kann um das Dasein desselben vollends aufser Zweifel zu setzen allenfalls die Lösung abfiltriren und sie auf Chlor prüfen, den Rükstand von Queksilberoxydul dann in verdünnter Salpetersäure lösen, und die Flüssigkeit mit den Reagentien auf Queksilberoxydul-Salze untersuchen. — Reibt man *Mercurius dulcis* mit Jod zusammen, so zieht dieses, nach Planche und Soubeiran, 1 Misch. Gew. Queksilber an und es bildet sich dadurch ein Gemeng von doppelt Chlorqueksilber (Sublimat) mit einfach, oder wenn Ueberschufs von Jod genommen wurde, mit doppelt Jodqueksilber. Diese Thatsache ist in medizinischer Hinsicht von Interesse, weil bisweilen eine Salbe von *Mercurius dulcis*, Jod und Fett als Arzneimittel verordnet wird. — Der Schwefel zerlegt das einfach Chlorqueksilber nur in der Hitze unter Bildung von Sublimat und Schwefelqueksilber. — Ein Gemeng von *Mercurius dulcis* mit Kermes oder Goldschwefel verwandelt sich nach und nach, wenn es nicht vollkommen ausgetroknet wurde, wenn es z. B. nur lufttroken ist, durch wechselseitigen Umtausch der Bestandtheile nach A. Vogel in Chlorantimon und schwarzes Schwefelqueksilber. Ich führe dieses Factum darum an, weil bisweilen ein solches Gemeng des *Mercurius dulcis* mit *Sulphur auratum* unter dem Namen *Pulvis alterans Plummeri* in den Offizinen vorräthig gehalten wird. Ist das Präparat schon alt, so kann es eine sehr nachtheilige

Wirkung hervorbringen, weil das neugebildete Chlorantimon schon in sehr kleiner Gabe ein heftiges Aetzmittel ist. — Durch Blausäure und blausäurehaltige Wasser wird das einfach Chlorqueksilber zersetzt; es bildet sich Salzsäure (aus dem Wasserstoff der Blausäure und einem Antheil Chlor des *Mercurius dulcis*), doppelt Chlorqueksilber, Cyanqueksilber und ein graues Pulver, dessen Natur noch nicht genau untersucht wurde, welches aber nach Soubeiran kein metallisches Queksilber enthält.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Chenevix besteht das einfach Chlorqueksilber in 100 Theilen aus: 85,09 Queksilber und 14,91 Chlor. — Oder: 2 Misch. Gew. Queksilber, 2 Misch. Gew. Chlor.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Chlormetall äufserst häufig in der Medizin als kräftiges Reizmittel des Lymphsystems. Es gehört zu den gelinden Queksilber-Präparaten, zeigt aber demungeachtet sehr bedeutende Arzneikräfte.

Verunreinigungen. — Die bei weitem wichtigste Verunreinigung, welcher das einfach Chlorqueksilber unterworfen ist, ist die mit doppelt Chlorqueksilber (Sublimat). Schon bei der Bereitung des *Mercurius dulcis* wurde die Quelle dieser Verunreinigung angeführt. Man erkennt die Gegenwart dieses fremden, als heftiges ätzendes Gift wirkenden Chlormetalls, durch Behandlung des Präparates mit kaltem Wasser oder Alkohol und Prüfung der filtrirten Flüssigkeit mit den Reagentien auf Sublimat. Es ist zwekmäfsiger die Lösungsmittel kalt anzuwenden als warm, weil sie in der Hitze etwas weniges *Mercurius dulcis* aufnehmen und die Gegenwart desselben, wenn nur wenig Sublimat da ist, die Reaction kompliziren könnte. — Eine zweite Verunreinigung des einfach Chlorqueksilbers ist die mit basisch salpetersaurem Queksilberoxydul oder Oxyd, wenn es durch Fällung nach der Methode von Scheele, aber nicht mit den angegebenen Vorsichtsmaafsregeln bereitet wurde. Ein solches

Präparat entwikelt bei der Erhitzung in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre röthliche Dämpfe von salpetriger Säure.

Doppelt Chlorqueksilber.

Aetzendes salzsaures Queksilber. **Sublimat.** Aetzender Sublimat. — *Hydrargyrum bichloratum. Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Mercurius sublimatus corrosivus.*

Geschichte. — Die erste Beschreibung dieses Präparates, welches die Chinesen schon in den ältesten Zeiten gekannt haben sollen, gab der Araber DSCHAFFAR im 8ten Jahrhundert. Später beschäftigten sich viele Alchymisten mit Versuchen über diesen Körper und die wichtigsten neuern Untersuchungen desselben verdanken wir vorzüglich: BERGMANN, V. ROSE, BRAAMCAMP und SIQUEIRA-OLIVA, ZOBOADA, STROMEYER und PROUST. — Das doppelt Chlorqueksilber findet sich nicht in der Natur.

Bereitung. — Man erhält dieses Chlormetall am einfachsten und zwekmäſsigsten durch Sublimation von schwefelsaurem Queksilberoxyd mit Chlornatrium (Kochsalz). Es bildet sich schwefelsaures Natron, indem der Sauerstoff des Queksilberoxyds sich mit dem Natrium vereinigt und das so entstandene Natron mit der Schwefelsäure; dann entsteht doppelt Chlorqueksilber, weil die aus dem Chlornatrium frei gewordenen 2 Misch. Gew. Chlor nur 1 Misch. Gew. Queksilber im Queksilberoxyde treffen; 2 Misch. Gew. Chlor und 1 Misch. Gew. Queksilber sind aber die Bestandtheile des Sublimates. — Die preuſs. Pharm. giebt zur Ausführung dieser im allgemeinen betrachteten Bereitungsart folgende Vorschrift: 12 Unzen metallisches Queksilber werden durch Kochen mit 20 Unzen gemeiner Schwefelsäure, bis sich keine Dämpfe von schwefliger Säure mehr entwikeln und die Masse zur Trokne eingedampft ist, in schwefelsaures Queksilberoxyd umgewandelt. Die Theorie dieser Operation ist schon oben beim *Mercurius dulcis* S. 510 vorgekommen.

Das so erhaltene schwefelsaure Queksilberoxyd wird hierauf mit gleichen Gewichtstheilen troknem, verknistertem Kochsalz sorgfältig zusammengerieben und in einem langhalsigen gläsernen Kolben, oder in einer Retorte, der Sublimation unterworfen. Das doppelt Chlorqueksilber, welches sich als feste weifse Masse im obern Theil der Gefäfse angelegt hat, wird ohne weitere Behandlung aufbewahrt; der Rükstand von schwefelsaurem Natron ist zu medizinischen Zweken unbrauchbar. — Bei dieser Operation sind alle nöthigen Vorsichtsmafsregeln zu nehmen, dafs der Arbeiter vollkommen vor den schädlichen Dämpfen des Sublimats geschützt sei. Diefs geschieht am einfachsten dadurch, dafs die Sublimation unter einem sehr gut ziehenden Schornstein vorgenommen wird. — Die französische Pharmacopoe schreibt vor zu der Mischung von schwefelsaurem Queksilberoxyd und Kochsalz noch Braunstein zu setzen. Diefs hat den Zwek durch den Sauerstoff, der sich aus diesem letztern Körper während der Operation entwikelt, das allenfalls noch vorhandene Queksilberoxydul in Oxyd zu verwandeln, und dadurch die Verunreinigung des Sublimats mit *Mercurius dulcis* zu verhindern. Enthielte das schwefelsaure Queksilberoxyd noch Oxydul, so würde nemlich dieses bei der Wirkung auf das Kochsalz nach schon bekannter Theorie einfach Chlorqueksilber erzeugen. Der Zusatz von Braunstein mufs daher, wenn auch nicht immer als nothwendig, doch zur Vorsicht als zwekmäfsig betrachtet werden.

Wenn metallisches Queksilber in Ueberschufs von Chlorgas erhitzt wird, so erzeugt sich doppelt Chlorqueksilber unter Feuererscheinung. Diese Darstellung des Präparates ist zwar theoretisch von Interesse, aber zur Bereitung des Sublimates in gröfserer Quantität nicht ökonomisch vortheilhaft. — Ist die Menge des Chlors geringer, so erhält man neben dem doppelt, noch einfach Chlorqueksilber.

Eigenschaften. — Das doppelt Chlorqueksilber ist im sublimirten Zustande eine feste, weifse, schwere Masse von krystallinischer, strahliger Textur. Aus einer Lösung

in heifsem Wasser abgeschieden bildet es vierseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, oder undeutlich krystallisirte, oft sehr lange Nadeln. Es hat keinen Geruch und einen äufserst widerlichen und scharfen Geschmak. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich dann in weifsen (höchst giftigen) Dämpfen. An dem Lichte und der Luft verändert es sich nicht. — Das doppelt Chlorqueksilber löst sich leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol und in Aether. Es bedarf 18 — 20 Theile kaltes und nur 2 Theile kochendes Wasser zur Auflösung, daher krystallisirt es sehr leicht aus einer heifsen Lösung beim Erkalten derselben. Der Alkohol löst nach Macquer bei der Temperatur von 21° 0,355 seines Gewichtes und in der Siedhitze 88 Prozente Sublimat auf. Diese Auflösungen reagiren schwach sauer. Fixe Alkalien und Bittererde fällen daraus nach bekannter Theorie ein schmutzig rothes Pulver, Queksilberoxyd, und bei gröfserer Quantität des Fällungsmittels ein hellgelbes, Queksilberoxyd-Hydrat. Man gebraucht bisweilen noch ein solches Gemeng von 24 Granen Sublimat mit 16 Unzen Kalkwasser als Aetzmittel unter dem Namen *Aqua phagedaenica flava*. — Ammoniak scheidet aus der Lösung des doppelt Chlorqueksilbers kein Queksilberoxyd aus, sondern bewirkt einen weifsen Niederschlag, welchen wir später unter dem Namen salzsaures Ammoniak-Queksilberoxyd oder weifser Präcipitat noch näher betrachten werden. — Doppelt Chlorzinn (salzsaures Zinnoxydul) fällt die Sublimat-Lösung weifs, einfach Chlorqueksilber; der Niederschlag wird, wenn das Fällungs-Mittel im Ueberschufs zugesetzt wurde, in kurzer Zeit schmutzig grau, indem sich fein zertheiltes metallisches Queksilber ausscheidet. Die überstehende Flüssigkeit enthält vierfach Chlorzinn (salzsaures Zinnoxyd). Bei dieser Zersetzung nimmt ein Antheil doppelt Chlorzinn zuerst die Hälfte Chlor des doppelt Chlorqueksilbers auf wodurch ein Niederschlag von einfach Chlorqueksilber entsteht; diesem wird hierauf das sämmtliche Chlor entzogen, so dafs sich metallisches Queksilber und

vierfach Chlorzinn erzeugt. — Das Eiweifs zeigt ein interessantes Verhalten gegen die Sublimat-Lösung. Es bildet in derselben einen sehr reichlichen, flokigen, käsigen Niederschlag, Verbindung von Eiweifs mit Sublimat, in welcher dieser letztere gegen das Eiweifs als Säure auftritt. Der Niederschlag ist nach Orfila etwas weniges löslich in Ueberschufs von Eiweifs. Wegen der schnellen Wirkung und der Unschädlichkeit dieser unlöslichen Verbindung wird das Eiweifs als Gegengift gegen Sublimat angewendet. — Der Kleber wirkt zersetzend auf den Sublimat ein, indem er ihn in *Mercurius dulcis* umwandelt. 1 Misch. Gew. Chlor des Sublimats vereinigt sich also mit dem Wasserstoff von einer Portion Kleber zu Salzsäure, wodurch der Sublimat in *Mercurius dulcis* verwandelt wird. Taddei empfiehlt daher auch den Kleber mit Wasser (und Seife) zum dünnen Brei gerieben, als Gegengift gegen Sublimat. Das Eiweifs hat aber den wesentlichen Vorzug, dafs es überall zu haben ist und also gleich nach geschehener Vergiftung gereicht werden kann. — Viele andere organische Substanzen haben ferner die Eigenschaft das doppelt Chlorqueksilber unter Bildung von Salzsäure in einfach Chlorqueksilber zu verwandeln nach ähnlicher Theorie wie beim Kleber. Ich führe von solchen Substanzen an: Gummi, Honig, Syrupe, Oele, Extracte, Gallerte, Fleisch, Fleischbrühe, Milch (diese beiden, wenn sie in geringer Menge zugesetzt werden), und menschliche Galle. — Die Sauerstoffsäuren bringen keine zersetzende Wirkung auf den Sublimat hervor. — Endlich bildet das doppelt Chlorqueksilber mit mehreren andern Chlormetallen Chlorsalze, in welchen es gewöhnlich der electronegative Bestandtheil ist. Auch mit salzsaurem Ammoniak vereinigt es sich leicht. Diese Verbindung war schon den ältern Chemikern bekannt unter dem Namen Alembroth-Salz, *Sal sapientiae*. Sie ist leichter löslich in Wasser als der Sublimat; daher befördert ein Zusatz von salzsaurem Ammoniak die Löslichkeit des doppelt Chlorqueksilbers.

B e s t a n d t h e i l e. — Nach den nahe übereinstimmenden Analysen der oben genannten Chemiker enthält das doppelt Chlorqueksilber in 100 Theilen, theoretisch berechnet: 74,04 Queksilber, 25,96 Chlor. — 1 Misch. Gew. Queksilber, 2 Misch. Gew. Chlor.

A n w e n d u n g. — Der Sublimat gehört zu den kräftigsten Queksilberpräparaten. Schon in sehr kleiner Dose ist er ein heftiges ätzendes Gift. Man gebraucht ihn daher mit Vorsicht in Fällen wo sehr energische Reizmittel des Lymphsystems indizirt sind, namentlich bei vollkommen ausgebildeter oder veralteter Lustseuche, dann gegen alte hartnäkige Geschwüre und Hautausschläge. — Es ergiebt sich schon aus dem was bei den Eigenschaften dieses Körpers angegeben wurde, welche Stoffe bei seiner Verordnung gleichzeitig zu vermeiden sind. Ich füge nur noch bei, dafs auch die später anzuführenden Reagentien auf Queksilberoxyd - Salze die Sublimat - Lösung zersetzen. — Man wendet den Sublimat auch in der Pharmacie an zur Darstellung einiger andern Queksilberpräparate.

Die einzige erwähnenswerthe V e r u n r e i n i g u n g des doppelt Chlorqueksilbers ist die mit *Mercurius dulcis*, wenn das zur Bereitung verwendete schwefelsaure Queksilberoxyd noch Oxydul enthielt und kein Braunstein zugesetzt wurde. Bei der Lösung eines solchen Präparates in heifsem Alkohol bleibt der *Mercurius dulcis* als weifses Pulver zurük und seine Gegenwart wird dann leicht dadurch aufser Zweifel gesetzt, dafs er nach sorgfältigem Abwaschen durch Aetzkali schwarz gefärbt wird.

Mit dem B r o m bildet das Queksilber zwei Verbindungen, welche sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften die gröfste Analogie mit den beiden Chloriden besitzen. Sie sind nicht offizinell.

Die Verbindungen des Queksilbers mit dem J o d werden

aber als Arzneimittel angewandt. Es existiren zwei solche Verbindungen, einfach und doppelt Jodqueksilber, welche in dem Verhältnifs ihrer Bestandtheile ganz dem einfach und doppelt Chlorqueksilber entsprechen.

Einfach Jodqueksilber.

Gelbes Jodqueksilber. — *Hydrargyrum iodatum flavum.*

Bereitung. — Reines, oxydfreies, aber schwach saures salpetersaures Queksilberoxydul wird in einem Ueberschufs von destillirtem Wasser gelöst und solange mit einer neutralen, nicht alkalisch reagirenden, Auflösung von Jodkalium versetzt, als noch ein gelber Niederschlag erfolgt, welchen man hierauf auswascht und troknet. — Es ist klar, dafs sich bei dieser Zersetzung der Sauerstoff des Queksilberoxyduls mit dem Kalium des Jodkaliums zu Kali verbindet, welches dann mit der Salpetersäure salpetersaures Kali bildet; dafs ferner das Jod mit dem Queksilber sich zu einfach Jodqueksilber vereinigt, weil 2 Misch. Gew. Jod und 2 Misch. Gew. Queksilber frei werden.

Eigenschaften. — Gelbes, geruch- und geschmakloses Pulver, beim Erhitzen sich vorübergehend roth färbend und bei stärkerer Hitze flüchtig. Am Lichte wird es grünlich. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Jodkalium und in salpetersaurem Queksilberoxydul. Man mufs daher bei der Bereitung keine Ueberschüsse dieser beiden Körper anwenden. Bei der Behandlung mit Salpetersäure zerfällt das einfach Jodqueksilber in salpetersaures Queksilberoxydul oder Oxyd und in freies Jod, welches dann seine bekannte Reaction gegen Stärkmehl zeigt.

Bestandtheile. — 61,78 Queksilber, 38,22 Jod. — 2 Misch. Gew. Queksilber, 2 Misch. Gew. Jod.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Jodmetall in neuern Zeiten bisweilen als kräftiges Reizmittel des Lymphsystems.

Doppelt Jodqueksilber.

Rothes Jodqueksilber. (Sehr unrichtig: hydriodsaures oder gar jodsaures Queksilberoxyd). — *Hydrargyrum bijodatum. Hydrargyrum iodatum rubrum.*

Bereitung. — Eine etwas verdünnte Lösung von doppelt Chlorqueksilber (Sublimat) wird solange mit einer neutralen Auflösung von Jodkalium, oder auch von Jodeisen, (welches letztere wie bei der Bereitung des Jodkaliums S. 317. dargestellt wurde), gemischt, als noch ein hell scharlachrother Niederschlag entsteht. Man sammelt diesen auf dem Filter, wascht ihn aus und troknet ihn. Er löst sich sowohl in Ueberschufs von Sublimat als von Jodkalium, daher einige Vorsicht bei der Fällung nöthig ist. — Die Theorie ergiebt sich fast von selbst. Die aufeinander wirkenden Stoffe tauschen nemlich blofs ihre Bestandtheile aus, so dafs einerseits doppelt Jodqueksilber sich fällt, andererseits Chlornatrium oder Chloreisen gelöst bleibt. Es entsteht doppelt Jodqueksilber, weil die 2 Misch. Gew. Jod im Jodkalium oder Jodeisen nur 1 Misch. Gew. Queksilber im doppelt Chlorqueksilber finden.

Eigenschaften. — Das doppelt Jodqueksilber ist ein lebhaft scharlachrothes Pulver, ohne Geruch und Geschmak. Es färbt sich bei erhöhter Temperatur gelb, wird aber beim Erkalten wieder roth. Es schmilzt leicht, verdampft dann und sublimirt sich in vierseitigen Blättchen. Das doppelt Jodqueksilber löst sich nicht in Wasser auf, ist aber löslich in Weingeist und in Aether. Auch in mehreren Säuren, dann in Jodkalium und doppelt Chlorqueksilber löst es sich. Gegen Salpetersäure zeigt es im Wesentlichen dasselbe Verhalten wie das einfach Jodqueksilber.

Bestandtheile. — 44,69 Queksilber, 55,31 Jod. — 1 Misch. Gew. Queksilber, 2 Misch. Gew. Jod.

Die medizinische Anwendung dieses Präparates ist analog jener des vorigen Jodmetalls. Es wirkt kräftiger auf den Organismus als das einfach Jodqueksilber.

Die Verbindungen des Queksilbers mit Fluor, Phosphor und Selen sind nicht offizinell.

Mit dem Schwefel vereinigt sich das Queksilber nach SEFSTRÖM in zwei Verhältnissen. Die erste Verbindung bildet sich bei der Fällung eines Queksilberoxydul-Salzes mit Schwefelwasserstoff und besteht analog dem Queksilberoxydul aus 2 Misch. Gew. Metall und 1 Misch. Gew. Schwefel, ist also halb Schwefelqueksilber. Die zweite Verbindung entspricht dem Oxyde und ist somit einfach Schwefelqueksilber, bestehend aus 1 Misch. Gew. Queksilber und 1 Misch. Gew. Schwefel. Nur diese letztere Verbindung hat medizinische Anwendung. — Es existiren von dem einfach Schwefelqueksilber zwei Varietäten, (analog dem Schwefelantimon) das schwarze und rothe einfach Schwefelqueksilber. Die schwarze Varietät wird fast ausschliefslich in der Medizin angewandt, wir wollen daher nur diese ausführlich betrachten.

Schwarzes Schwefelqueksilber.

Mineralischer Mohr. Queksilber-Mohr. — *Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Aethiops mineraliss. mercurialis.*

Geschichte. — Dieses Schwefelmetall war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Mit Untersuchungen über seine Bereitung und Zusammensetzung beschäftigten sich besonders HARRIS, LICHTENBERG, BUCHOLZ, SEGUIN, GUIBOURT, SEFSTRÖM, BRUNNER und MITSCHERLICH, d. j. — In der Natur findet sich das schwarze Schwefelqueksilber nicht.

Bereitung. — Zu medizinischen Zweken wird dieses Schwefelmetall immer durch Zusammenreiben von metallischem Queksilber und Schwefel bereitet. — Gleiche Theile Queksilber und gut ausgewaschene, mit Wasser befeuchtete Schwefelblumen, werden solange in einem erwärmten steinernen Mörser in einzelnen kleinen Portionen zusammengerieben, bis ein gleichförmiges schwarzes Pulver entstanden ist und man auch durch die Lupe keine Queksilberkügelchen mehr wahrnimmt. Sehr zwekmäfsig kann man

sich auch, um zu prüfen ob die Vereinigung vollständig geschehen sei, nach MITSCHERLICH d. j. der Salpetersäure bedienen. Diese wirkt nicht auf das reine Schwefelqueksilber; ist ihm aber noch metallisches Queksilber beigemengt, so löst sie dasselbe auf und die abgegossene oder filtrirte Flüssigkeit zeigt dann Queksilber-Reactionen. — Nach den Versuchen von MITSCHERLICH d. j. erfolgt durch das bloſse Zusammenreiben des Queksilbers und Schwefels eine chemische Verbindung der beiden Stoffe, welcher aber bei den obigen Verhältnissen immer noch freier Schwefel beigemengt ist. Um die Verbindung vollständig zu bewerkstelligen wird ein sehr langes Reiben erfordert, und sie kann selbst dann noch nicht vollständig sein, wenn durch das Auge keine Queksilberkügelchen mehr zu bemerken sind; denn auch in diesem Falle zieht, nach MITSCHERLICH d. j., Salpetersäure öfters noch Queksilber aus. Der *Aethiops* der Offizinen würde also, da die Prüfung mit der Lupe als Criterium zur Beendigung der Operation angesehen wird, noch etwas metallisches Queksilber beigemengt halten. — Man kann die Verbindung der beiden Stoffe dadurch beschleunigen, somit die Zeit des Reibens abkürzen, daſs man die Masse mit Schwefelleber-Lösung oder hydrothionigsaurem Ammoniak bloſs anfeuchtet. In diesem Falle muſs dann der gebildete *Aethiops* sorgfältig ausgewaschen werden.

Auſser dieser Bereitungsart des schwarzen Schwefelqueksilbers zu medizinischen Zweken, giebt es noch zwei andere Methoden, die ich nur kurz erwähne, weil sie in den Offizinen nie angewandt werden. — Man erhält auch *Aethiops* indem man in 1 Theil schmelzenden Schwefel unter beständigem Umrühren allmälig 6 — 7 Theile metallisches Queksilber gieſst. Die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung. Um den Ueberschuſs von Schwefel zu entfernen wird das gepulverte Präparat gelinde erhitzt; der Schwefel verflüchtigt sich. — Durch Einleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Sublimat läſst sich das schwarze einfach Schwefelqueksilber auch auf nassem Wege darstellen.

Die ältern Chemiker unterschieden die nach den angegebenen Methoden gewonnenen Präparate durch die Benennungen: *Aethiops per triturationem*, *Aethiops per fusionem* und *Aethiops per praecipitationem*.

Eigenschaften. — Das schwarze einfach Schwefelquecksilber ist ein sammtschwarzes, schweres, geruch- und geschmakloses Pulver. An der Luft verändert es sich nicht. Bei erhöhter Temperatur verflüchtigt es sich und sublimirt sich wieder als rothes Schwefelquecksilber (Zinnober). Das reine schwarze Schwefelquecksilber erleidet hiebei durchaus keine chemische Veränderung. Diefs zeigt schon, dafs es dieselbe Zusammensetzung wie das rothe Schwefelquecksilber haben müsse, dafs also beide Körper blofse Varietäten einer Art seien. Nur der durch Zusammenreiben bereitete *Aethiops* liefert bei der Erhitzung aufser Zinnober noch sublimirten Schwefel, weil ihm, wie schon bemerkt, noch freier Schwefel mechanisch beigemengt ist. Bei der Erhitzung an der Luft verbrennt das Schwefelquecksilber mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von metallischem Quecksilber. — In Wasser ist dieses Schwefelmetall ganz unlöslich. Es löst sich aber durch anhaltendes Kochen in konzentrirter Aetzkali-Lauge, indem das Kali mit dem freien Schwefel, Schwefelkalium bildet, welches sich dann mit dem Schwefelquecksilber zum auflöslichen Schwefelsalze vereinigt. — Salpetersäure wirkt nicht auf das reine Schwefelquecksilber. Durch Königswasser aber wird es schon in der Kälte zersetzt. Das Quecksilber löst sich als doppelt Chlorquecksilber auf, der Schwefel fällt sich theils, theils wird er durch den Sauerstoff der Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. — Durch diese Wirkung des Königswassers, dann durch sein Verhalten in der Hitze läfst sich das schwarze Schwefelquecksilber leicht von ähnlichen Präparaten unterscheiden.

Bestandtheile. — Im reinen Zustande enthält dieses Schwefelmetall nach Sefström: 86,29 Quecksilber und 13,71 Schwefel. — 1 Misch. Gew. Quecksilber, 1 Misch. Gew.

Schwefel. — In dem offizinellen durch Zusammenreiben erhaltenen Präparate fand Mitscherlich d. j. neben freiem Schwefel, 85,43 Queksilber und 14,57 Schwefel. Es ist also eine wirkliche chemische Verbindung wie das durch Fällung oder Schmelzen erhaltene Schwefelmetall. Dafs der überschüssige Schwefel nur mechanisch beigemengt sei, ergiebt sich daraus, dafs er durch Schwefelkohlenstoff vollständig ausgezogen werden kann. Der *Aethiops* der Offizinen hält ferner gewöhnlich noch etwas fein zertheiltes metallisches Queksilber beigemengt, wie schon oben erwähnt wurde.

Anwendung. — Das schwarze Schwefelqueksilber gehört zu den gelindesten Mercurialmitteln. Man wendet es als Reizmittel des Lymphsystems an, und wegen seinem Schwefelgehalt auch als Reizmittel der Haut, der Unterleibs- und der Respirationsorgane. — Einer erwähnenswerthen Verunreinigung ist dieses Präparat nicht unterworfen, aufser allenfalls mit zuviel metallischem Queksilber, so dafs dessen Gegenwart schon durch die Lupe erkannt wird. Wenn die Beimengung von metallischem Queksilber sich nur durch die oben angegebene Prüfung mit Salpetersäure nachweisen läfst, so ist das Präparat zur medizinischen Anwendung vollkommen tauglich.

Bevor wir zu dem rothen Schwefelqueksilber übergehen will ich von einem offizinellen Gemeng des schwarzen Schwefelqueksilbers mit Schwefelantimon sprechen, welches sich unmittelbar an das vorige Arzneimittel anschliefst.

Schwefelantimon-Queksilber.

Spiefsglanzmohr. — *Hydrargyrum sulphurato-stibiatum. Aethiops antimonialis.*

Bereitung. — Die Darstellung dieses von Huxham im 18ten Jahrhundert in die Medizin eingeführten Präparates hat die gröfste Analogie mit der Bereitung des schwarzen Schwefelqueksilbers. — Metallisches Queksilber und reine Schwefelblumen, von jedem 1 Theil, werden nach der Vorschrift der preufs. Pharm. mit 2 Theilen fein gepulvertem

grauem Schwefelantimon unter Anfeuchtung mit Wasser und bei gelinder Wärme solange, in kleinen Portionen, zusammengerieben bis auch durch das bewaffnete Auge keine glänzenden Queksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind. — Es ist klar, dafs man auf diese Weise schwarzes Schwefelqueksilber erhält, welches sich dann dem Schwefelantimon mechanisch beimengt.

Eigenschaften. — Das Schwefelantimon - Queksilber ist, ähnlich dem *Aethiops mineralis*, ein schwarzes geruch- und geschmakloses Pulver. Bei der Erhitzung in verschlossenen Gefäfsen verflüchtigt sich das Schwefelqueksilber und sublimirt sich wieder als Zinnober, das graue Schwefelantimon bleibt zurük. Durch diese Zersetzung läfst sich der *Aethiops antimonialis* sehr leicht von dem *Aethiops mineralis* unterscheiden. In Wasser löst sich dieses Gemeng nicht. — Seine Bestandtheile ergeben sich schon aus der Bereitung.

Anwendung. — Man benützt das Schwefelantimon - Queksilber als gelindes Reizmittel des Lymphsystems analog dem vorigen Präparate. — Es ist derselben Verunreinigung ausgesetzt wie dieses, und allenfalls noch jener mit glänzenden Körnchen von Schwefelantimon, welches vor dem Zusammenreiben nicht gehörig fein gepulvert worden war.

Rothes Schwefelqueksilber.

Zinnober. — *Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Cinnabaris.*

Diese Varietät des einfach Schwefelqueksilbers ist in den neuern Zeiten fast ganz obsolet geworden. Ich werde daher dieselbe nur kurz abhandeln.

Bereitung. — Durch Schmelzung gewonnenes schwarzes Schwefelqueksilber wird der Sublimation unterworfen. Es legt sich als rothes Schwefelqueksilber an. — Auf nassem Wege kann auch Zinnober erhalten werden, indem man *Aethiops mercurialis* mit Aetzkali - Lösung gelinde digerirt. (Ueber das Nähere dieser Operation s. Brunner, Poggend. Annal. XV. 593.)

Eigenschaften. — Dunkelrothe, glänzende, krystallinische Masse, im Pulver scharlachroth, ohne Geruch und Geschmak, luftbeständig, flüchtig bei erhöhter Temperatur, unlöslich in Wasser. Der Zinnober wird von Aetzkali-Lauge nicht gelöst und von Salpetersäure nicht zersetzt. Königswasser aber zerlegt ihn auf dieselbe Weise, wie das schwarze Schwefelquecksilber.

Seine Zusammensetzung ist, wie schon erwähnt wurde, ganz dieselbe wie jene des reinen schwarzen Schwefelquecksilbers, nemlich: 1 Misch. Gew. Metall, 1 Misch. Gew. Schwefel.

Der Zinnober zeigt wegen seiner dichten Beschaffenheit eine viel geringere Wirkung auf den Organismus, als der *Aethiops*. Er wird daher mit Recht fast gar nicht mehr medizinisch angewendet. Man trifft ihn indessen in allen Offizinen als Handelsartikel und darum scheint es mir nöthig noch einige Worte von den Verfälschungen zu sprechen, welchen er nicht selten unterworfen ist.

Verfälschungen. — Mit Mennige (rothem Bleioxyd). Man erhitzt den Zinnober zum Glühen. Er verflüchtigt sich und es bleibt ein Rükstand von gelbem Bleioxyd, welches in Salpetersäure gelöst und mit den Reagentien auf Bleioxyd-Salze geprüft wird. — Mit rothem Eisenoxyd. Dieses bleibt ebenfalls bei der Sublimation des Zinnobers zurük und wird dann durch Lösung in Salzsäure und Reaction erkannt. — Diese beiden Beimischungen können sich, als nicht flüchtig, nur in dem gepulverten oder auf nassem Wege bereiteten Zinnober finden, nicht aber in dem krystallinischen, sublimirten. — Endlich hat man das rothe Schwefelquecksilber noch mit rothem Schwefelarsenik (Realgar) verfälscht gefunden. Um diese Beimischung zu entdeken reibt man den Zinnober zum feinsten Pulver und digerirt und rüttelt ihn hierauf mit Ammoniak. Dieses löst das Schwefelarsenik auf. Die Lösung wird zur Trokne eingedampft und der Rükstand von Schwefelarsenik, wenn es nöthig befunden würde, auf

die bekannte Weise näher untersucht. — (Eine Verfälschung des Zinnobers mit sog. Drachenblut, einem rothen Harze, ist wegen dem Preise desselben nicht wohl denkbar).

Mit dem Kohlenstoff und Bor hat man das Queksilber bisher nicht verbunden. — Bevor wir nun zu den Amalgamen übergehen mufs noch eine offizinelle Verbindung des Queksilbers mit einem zusammengesetzten nichtmetallischen Körper, mit dem Cyan betrachtet werden.

Cyan-Queksilber.

Blausaures Queksilberoxyd. — *Hydrargyrum cyanatum. Hydrargyrum borussicum.*

Bereitung. — Die zwekmäfsigste Methode diese, von Scheele entdekte und später besonders von Gay-Lussac untersuchte, Verbindung darzustellen ist folgende: Käufliches Berlinerblau wird zuerst mit der Hälfte seines Gewichtes Salzsäure, die man noch mit Wasser verdünnt, digerirt und dadurch von Thonerde und überschüssigem Eisenoxyd befreit. Man wäscht hierauf das Berlinerblau sorgfältig aus, troknet es, mengt es mit gleichen Theilen rothem Queksilberoxyd und kocht das Gemeng mit ungefähr 12 — 16 Theilen Wasser solange, bis die Masse nicht mehr blau, sondern braun gefärbt aussieht. Man filtrirt nun, dampft die Flüssigkeit zur Trokne ein, um den Ueberschufs von Eisenoxyd abzuscheiden, löst den Rükstand in der möglichst kleinen Menge heifsen Wassers auf und krystallisirt. Das Cyanqueksilber scheidet sich in weifsen Nadeln ab.

Man nimmt gewöhnlich an, dafs diese Operation nach folgender Theorie vor sich gehe: Das Cyaneisen (Berlinerblau) und das Queksilberoxyd zersetzen sich nach den Regeln der doppelten Verwandschaft wechselseitig; das Cyan vereinigt sich mit dem Queksilber zu Cyanqueksilber; und der Sauerstoff mit dem Eisen, wodurch Eisenoxydul gemengt mit Eisenoxyd-Hydrat entsteht. Das Cyanqueksilber löst sich, das Eisenoxydul-Oxyd bildet den braunen Bodensatz in dem Gefäfse. Um diese Ansicht aufser Zweifel zu setzen

müfste gezeigt werden, dafs die wesentlichen Bestandtheile jenes braunen Rükstandes Eisenoxydul und Eisenoxyd-Hydrat seien. Allein die bisherigen Untersuchungen hierüber beweisen diefs noch nicht zur Genüge. So hat z. B. Berzelius nachgewiesen, dafs jene Masse bei der Behandlung mit Säuren Berlinerblau liefere, während ein Eisenoxydsalz gelöst wird. — Wenn die Lösung des Cyanqueksilbers nicht zur Trokne eingedampft würde, um das Eisenoxyd abzuscheiden, so könnte die Trennnng desselben nur durch eine langwierige Operation geschehen. Man müfste nemlich die Flüssigkeit mit Queksilberoxyd kochen, wobei sich unter Fällung von Eisenoxyd Cyanqueksilber erzeugen würde, und den Ueberschufs von Queksilberoxyd, welches sich mit Cyanqueksilber zu einem auflöslichen Salze vereinigt hat, durch zugesetzte freie Blausäure in Cyanqueksilber verwandeln.

Eigenschaften. — Dieses Cyanmetall bildet kleine weifse Nadeln, oder vierseitige Prismen, ohne Geruch und von widerlich herbem, stechendem Geschmak. Es verändert sich nicht an der Luft. In vollkommen troknem Zustande zerfällt es bei erhöhter Temperatur in metallisches Queksilber und Cyangas; ein Theil dieses letztern zersetzt sich besonders bei starkem Erhitzen in Stikgas und Kohle, welche den schwarzen Rükstand bildet. Das Cyanqueksilber löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist. Die Lösung wird weder von Sauerstoffsäuren noch von Alkalien zerlegt; diese letztern fällen namentlich kein Queksilberoxyd unter Bildung eines neuen Cyanmetalls, wie man wohl erwarten könnte. Schwefelwasserstoffgas zersetzt das Cyanqueksilber, in Schwefelqueksilber, welches einen braunschwarzen Niederschlag bildet und in Blausäure, die gelöst bleibt. Auf dieser Wirkung beruht die Bereitung der Blausäure nach der Methode von Vauquelin und Proust.

Bestandtheile. — 79,91 Queksilber, 20,09 Cyan, nach Gay-Lussac. — 1 Misch. Gew. Queksilber 2 Misch. Gew. Cyan. Das Präparat ist also doppelt Cyanqueksilber.

Man giebt ihm demungeachtet nur den Namen Cyanquecksilber ohne weitern Zusatz, weil man noch keine andere Verbindungsstufe kennt.

Anwendung. — Das Cyanquecksilber findet eine nicht unwichtige pharmaceutische Anwendung zur Bereitung der Blausäure. In neuern Zeiten ist es auch als Arzneimittel empfohlen worden.

Dieses Cyanmetall ist keiner erwähnenswerthen Verunreinigung unterworfen, als der mit Eisenoxyd, dessen Gegenwart schon die gelbe Farbe des Präparates und die Reaction mit Cyaneisenkalium nach Zusatz einer freien stärkeren Säure anzeigt.

Amalgame.

Mit Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zirkonium, Arsenik, Antimon, Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Tellur, Kupfer, Wismuth, Blei, Silber, Gold, Platin, Osmium, Palladium, Rhodium und Iridium.

Quecksilber-Salze.

Die beiden Oxyde des Quecksilbers sind Salzbasen; es existiren also zwei Gattungen von Sauerstoff-Salzen dieses Metalls.

Quecksilberoxydul-Salze. — Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie schwarz oder braunschwarz, halb Schwefelquecksilber. — Cyaneisen-Kalium bewirkt einen weifsen Niederschlag von Cyaneisen-Quecksilber. — Aetzkali und Ammoniak fällen schwarz oder grauschwarz, Quecksilberoxydul rein oder gemengt mit einem basischen Salz, analog dem *Mercurius solubilis* Hahnemanni. Schon dieses Verhalten der Alkalien ist charakterisch für die Quecksilberoxydul-Salze; durch die folgenden Reaktionen wird ihre Gegenwart vollends aufser Zweifel gesetzt. — Chromsaures Kali bildet einen dunkel ziegelrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul. — Jodkalium fällt gelb, einfach

Jodquecksilber. — Salzsäure oder Kochsalzlösung bewirken einen weifsen Niederschlag von *Mercurius dulcis.* — Schweflige Säure oder doppelt Chlorzinn fällen metallisches Queksilber, als graues Pulver und ein blanker Kupferstab überzieht sich in der Lösung eines Queksilberoxydul-Salzes mit einer grauen Schichte von metallischem Queksilber.

Queksilberoxyd-Salze. — Hydrothionsäure und Schwefelnatrium in geringer Menge einem Queksilberoxyd-Salze zugesetzt bilden einen weifsen Niederschlag, welcher nach H. Rose eine Verbindung des Salzes mit Schwefelqueksilber ist, also z. B. wenn auf salpetersaures Queksilberoxyd reagirt wird: Schwefelqueksilber-salpetersaures Queksilberoxyd. — Setzt man Hydrothionsäure oder Schwefelnatrium in gröfserer Menge zu, so geht der Niederschlag durch gelbbraun in schwarz über und ist dann einfach Schwefelqueksilber. — Cyaneisen-Kalium fällt weifs, Cyaneisen-Queksilber, welches dem Queksilberoxyd in der Zusammensetzung entspricht. — Aetzkali und Kalkwasser bilden in sehr geringer Menge zugemischt einen hellgelben Niederschlag von Queksilberoxyd-Hydrat; bei etwas gröfserer Quantität wird der Niederschlag schmutzig roth und enthält dann meistens Queksilberoxyd; bei noch gröfserer Menge des Alkalis nimmt der Niederschlag neuerdings eine gelbe Farbe an, indem sich Oxyd-Hydrat bildet, und in grofsem Ueberschufs des Fällungsmittels endlich löst sich dieses wieder auf. — Ammoniak bringt in den Lösungen der Queksilberoxyd-Salze einen weifsen Niederschlag hervor, ein ammoniakhaltiges Doppelsalz. — Jodkalium schlägt diese Salze lebhaft scharlachroth nieder, doppelt Jodqueksilber. — Chromsaures Kali, Salzsäure und Kochsalzlösung fällen nicht. — Ein blanker Kupferstab verhält sich gegen die Queksilberoxyd- wie gegen die Oxydul-Salze. — Unter diesen Reactionen sind jene der Alkalien und des Jodkaliums vorzüglich charakteristisch.

Salpetersaures Queksilberoxydul.

Kalt bereitete Queksilberlösung. — *Hydrargyrum nitri-*

cum oxydulatum. Liquor hydrargyri nitrici oxydulati. Solutio Mercurii frigide parata. Mercurius nitrosus.

Bereitung. — Ein grofser Ueberschufs von metallischem Queksilber wird mit schwach verdünnter Salpetersäure einige Zeit in die Kälte hingestellt, die Flüssigkeit dann von dem metallischen Queksilber abgegossen, wenn sie nicht schon sauer ist mit etwas freier Salpetersäure versetzt und krystallisirt. Sollten sich schon während die Lösung noch mit dem metallischen Queksilber in Berührung ist Krystalle abgesetzt haben, so müfsten diese, weil sie gewöhnlich ein basisches Salz sind, neuerdings in der sauren Flüssigkeit gelöst und umkrystallisirt werden. — Die Theorie dieser Operation bedarf keiner weitern Erläuterung. Es ist klar, dafs sich hier darum ein Oxydul-Salz bildet, weil das Metall im Ueberschufs vorhanden ist, und also der Sauerstoff der Salpetersäure nicht hinreicht um die höchste Oxydationsstufe zu bilden.

Die preufs. Pharm. hat einen eigenen *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* aufgenommen, welchen man erhält durch Lösung der Krystalle des salpetersauren Queksilberoxyduls, unter Zusatz von beiläufig ⅛ Salpetersäure um die Löslichkeit zu befördern, in soviel heifsem destillirtem Wasser, dafs das spez. Gew. der Flüssigkeit 1,10 — 1,11 beträgt.

Eigenschaften. — Farblose Nadeln oder Octaeder, von saurem Geruch und scharfem, widerlichem Geschmak, in der Hitze sich zersetzend in salpetrige Säure, Sauerstoff und Queksilberoxyd, welches bei höherer Temperatur dann ferner in seine Bestandtheile zerfällt. Das salpetersaure Queksilberoxydul läfst beim Erhitzen Oxyd zurük, weil die sich zersetzende Salpetersäure Sauerstoff an das Oxydul abgiebt. Es löst sich leicht in Wasser und die Lösung wird aufser von den Reagentien auf Queksilberoxydul-Salze, noch besonders von sehr vielen organischen Substanzen niedergeschlagen, daher dieses Präparat auch häufig zur Reaction auf dieselben benützt wird.

Es enthält im reinen krystallisirten Zustande 1 Misch. Gew. Säure und 1 Misch. Gew. Base.

Man gebraucht dieses Salz häufig in der Pharmacie zur Darstellung des *Mercurius solubilis* HAHNEMANNI und des *Mercurius dulcis* nach SCHEELE. Als Arzneimittel wird es sehr selten angewandt und wenn diefs geschieht, analog dem Sublimat.

Die Verunreinigung des salpetersauren Queksilberoxyduls mit Oxyd erkennt man daran, dafs es theilweise die Reactionen der Queksilberoxyd-Salze zeigt und besonders dadurch, dafs seine Lösung mit Ueberschufs von Kochsalz gefällt und filtrirt eine Flüssigkeit liefert, die sich nun wie doppelt Chlorqueksilber gegen die Reagentien verhält.

Salpetersaures Queksilberoxyd.

Heifs bereitete Queksilber-Lösung. — *Hydrargyrum nitricum oxydatum. Liquor hydrargyri nitrici oxydati. Liquor Bellostii. Solutio Mercurii calide parata. Mercurius nitrosus* (wie das Oxydulsalz).

Bereitung. — Man löst metallisches Queksilber in überschüfsiger Salpetersäure bei gelinder Siedhitze auf, dampft die Lösung etwas ein und krystallisirt sie. So lange die Flüssigkeit mit Kochsalz-Lösung noch einen Niederschlag von *Mercurius dulcis* bildet enthält sie noch Oxydul und mufs dann mit einem neuen Zusatz von Salpetersäure abermals gekocht werden. — Ich brauche kaum zu bemerken, dafs sich bei dieser Bereitungsart das Oxydsalz erzeugt, weil der Ueberschufs von Salpetersäure eine gehörige Menge von Sauerstoff liefert um das Queksilber auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen.

Der *Liquor Hygrargyri nitrici oxydati* der preufs. Pharm. wird erhalten durch Lösung von 1 Unze rothem Queksilberoxyd in der nöthigen Menge konzentrirter Salpetersäure und Zusatz von so viel Wasser, dafs das Gewicht der Flüssigkeit 8 Unzen beträgt.

Eigenschaften. — Farblose Nadeln oder vierseitige Prismen, von scharfem, ätzendem Metall-Geschmak, in gelinder Rothglühhitze sich zersetzend unter Zurüklassung von Queksilberoxyd; leicht löslich in Wasser.

Nach Mitscherlich d. j. enthält dieses Salz im krystallisirten Zustande 1 Misch. Gew. Säure, 2 Misch. Gew. Base und 2 Misch. Gew. Wasser; es ist also basisch, halbsalpetersaures Queksilberoxyd.

Man benützt diese Verbindung zur Darstellung des rothen Queksilberoxyds, als Arzneimittel aber selten wegen der zu heftigen Wirkung, und meistens nur äufserlich.

Phosphorsaures Queksilberoxydul wird erhalten durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Queksilberoxydul mit phosphorsaurem Natron; es ist jetzt mit Recht fast ganz obsolet.

Phosphorsaures Queksilberoxyd kann analog dem vorigen Salze gewonnen werden durch Niederschlagung von salpetersaurem Queksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron. Auch diese Verbindung wird kaum mehr gebraucht.

Basisch schwefelsaures Queksilberoxyd, der sog. Turpet, *Turpetum minerale*, der Alten, scheidet sich als ein citronengelbes in Wasser kaum lösliches Pulver ab, wenn schwefelsaures Queksilberoxyd (dessen Bereitung beim *Mercurius dulcis* S. 510 angegeben wurde) mit kochendem Wasser übergossen wird. In der Flüssigkeit bleibt saures schwefelsaures Queksilberoxyd gelöst. Dieses Präparat ist jetzt ebenfalls wegen seiner zu heftigen ätzenden Wirkung fast ganz aufser Gebrauch gekommen.

Endlich bleibt uns noch ein offizinelles Queksilbersalz zu betrachten übrig, welches analog den basischen Haloidsalzen von Berzelius, z. B. dem Antimonoxyd-Chlorantimon oder sog. Algaroth-Pulver eine chemische Verbindung ist von salzsaurem Ammoniak mit Queksilberoxyd.

Salzsaures Ammoniak-Queksilberoxyd.

Weifser Präcipitat. — *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Mercurius praecipitatus albus.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Körpers machte Raimundus Lullius im 13ten Jahrhundert. Ueber die Bereitung desselben stellte später vorzüglich Lemery im Jahre 1675 wichtige Versuche an, und über die Zusammensetzung des Präparates erhielten wir in neuern Zeiten besonders Untersuchungen von Fourcroy, Hennell, Soubeiran und Mitscherlich d. j. — Man trifft diese Verbindung nicht in der Natur an.

Bereitung. — Die zwekmäfsigste, im Wesentlichen schon von Lemery angegebene Methode das salzsaure Ammoniak-Queksilberoxyd darzustellen ist folgende: Gleiche Theile doppelt Chlorqueksilber (Sublimat) und salzsaures Ammoniak werden in der nöthigen Menge destillirten Wassers gelöst; diese Lösung wird filtrirt noch mit ungefähr gleichen Theilen reinem Wasser verdünnt und hierauf solange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali versetzt, als noch das salzsaure Ammoniak-Queksilberoxyd als weifser Niederschlag zu Boden fällt. Man wäscht diesen auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, setzt jedoch das Auswaschen nicht zulange fort, weil das Wasser dem Präparate, nach Mitscherlich d. j., salzsaures Ammoniak entzieht, und eine gelb gefärbte Verbindung, die verhältnifsmäfsig mehr Queksilberoxyd enthält, zurükläfst.

Theorie. — Der sog. weifse Präcipitat scheint nach den Versuchen von Mitscherlich d. j. am richtigsten als eine Verbindung von salzsaurem Ammoniak mit Queksilberoxyd angesehen werden zu können. Kömmt nun zu einer Mischung von salzsaurem Ammoniak und doppelt Chlorqueksilber kohlensaures Natron oder Kali, so vereinigt sich das Chlor des Chlorqueksilbers mit dem Natrium oder Kalium zu Chlornatrium oder Chlorkalium, welche gelöst bleiben, und der Sauerstoff des Alkalis mit dem Queksilber zu Queksilberoxyd. Dieses geht dann mit dem unzersetzt gebliebenen salzsauren Ammoniak die Verbindung ein, welche den weifsen Niederschlag hervorbringt. Die Kohlensäure des kohlensauren Na-

trons oder Kalis wird frei, und entwikelt sich gasförmig aus der Flüssigkeit in kleinen Bläschen.

Man kann auch den weifsen Präcipitat direct darstellen durch Fällung einer Lösung von doppelt Chlorqueksilber mit Ammoniak. Hiebei erfolgt Zersetzung des Wassers. Der Wasserstoff desselben vereinigt sich mit dem Chlor zu Salzsäure, welche mit dem Ammoniak salzsaures Ammoniak bildet; der Sauerstoff des Wassers erzeugt mit dem Queksilber das Queksilberoxyd und dieses verbindet sich dann mit dem salzsauren Ammoniak.

Eigenschaften. — Das salzsaure Ammoniak-Queksilberoxyd ist ein weifses Pulver, oder eine derbe weifse Masse, ohne Geruch und von schwachem Metall-Geschmak. Bei erhöhter Temperatur wird es vollständig zersetzt unter Entwiklung von Stikgas, Ammoniakgas und Sublimation von *Mercurius dulcis*. An der Luft verändert es sich nicht. Der weifse Präcipitat ist unlöslich in Wasser, er wird davon auf die bei der Bereitung schon angeführte Weise zersetzt. Auch in Weingeist löst er sich nicht. Fixe Alkalien entwikeln daraus Ammoniak, und scheiden Queksilberoxyd-Hydrat ab, während sich ein Chlorid des Alkalimetalls bildet. In Salpetersäure und Salzsäure löst sich diese Verbindung auf.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von MITSCHERLICH d. j. enthält der weifse Präcipitat in 100 Theilen: 19,74 salzsaures Ammoniak und 80,26 Queksilberoxyd. — 1 Misch. Gew. salzsaures Ammoniak, 1 Misch. Gew. Queksilberoxyd.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Arzneimittel jetzt nur noch äufserlich gegen chronische Hautausschläge und Augenentzündungen.

Metallisches Queksilber: PROUST, GEHL. Journ. VI. 394. — A. VOGEL, SCHWEIGG. Journ. IV. 393. — MITSCHERLICH, d. j., POGGEND. Annal. XVI. 53.

Queksilberoxydul: SAUNDERS, Sammlung auserlesener Abhandlungen für praktische Aerzte. III. 1776. — MOSCAT, med. chirurg. Zeitg. v. HARTENKEIL, 1797. 56. — DONOVAN, SCHWEIGG. Journ. XXVIII. 259. — FOURCROY u. THENARD, Journ. de l'école

polytechn. VI. 312. — Guibourt, Ann. de chim. et de Phys. I. 422. — Sefström, Annals of Philosoph. III. 355.

Hahnemanns auflösliches Quecksilber: Hahnemann, Crells chem. Annal. 1790. II. 22. — Pagenstecher, Buchners Repertor. XXVII. 1. — Mitscherlich d. j., Poggend. Annal. IX. 399. u. XVI. 46. — Soubeiran, Journ. de Pharm XII. 509.

Quecksilberoxyd: Fourcroy u. Thenard, Donovan, Guibourt u. Sefström, wie oben.

Einfach Chlorquecksilber: Beguin, Tirocinium chemicum. — Scheele, Opusc. II. 80. — A. Vogel, Schweigg. Journ. XXXIII. 291. — Planche u. Soubeiran, Journ. de Pharm. XII. 651. — Regimbeau, Journ. de Pharm. XV. 522. — S. ferner die Literatur der folgenden Verbindung.

Doppelt Chlorquecksilber: V. Rose, Gehlens Journ. VI. 27. — Braamcamp u. Siqueira-Oliva, Ann. de Chim. LIV. 124. — Zaboada, Journ. de Phys. LX. 383. — Proust, Journ. de Phys. LXXXI. 321. — J. Davy, Philosoph. Transact. 1822. — Bostok, Magaz. f. Pharm. XI. 18. — Boullay, Ann. de Chim. XLIX. 176. — Orfila, Toxikologie übers. v. Kühn. I. 197 u. f. —

Einfach u. doppelt Jodquecksilber: Gay-Lussac, Ann. de Chim. XCI. — Vauquelin, Schweigg. Journ. XIII. 402.

Schwefelquecksilber. — Schwarzes: Harris, Tractat. de morbis acutis. Lond. 1689. — Seguin, Ann. de Chim. XC. 252. Guibourt, Ann. de Chim. et de Phys. I. 424. — Mitscherlich, d. j., Poggend. Annal. XVI. 353. — Rothes Schwefelquecksilber: Seguin u. Guibourt, wie oben. — Proust, Journ. de Phys. LIII. 92. — Kirchoff, Scheerers Journ. der Chem. II. 290. — Bucholz, Scheerers Journ. IX. 170. — Brunner, Poggend. Annal. XV. 593.

Schwefelantimon-Quecksilber: Huxham, Opusc. phys. med. III. 143. —

Cyanquecksilber: Scheele, Opusc. II. 159. — Gay-Lussac. Schweigg. Journ. XVI. 69. — Schröder, Repert. f. d. Pharm, XII. 122. — Johnston, Schweigg. Journ. LVII. 375. — Desfosses, Schweigg. Journ. LIX. 360.

Salpetersaures Quecksilber-Oxydul und Oxyd: Donovan, Schweigg. Journ. XXVIII. 270. — Mitscherlich d. j., Poggend. Annal. IX. 387.

Salzsaures Ammoniak-Quecksilberoxyd: Lemery, Cursus chemicus. Dresd. 1754. — Soubeiran, Journ. de Pharm. XII. 243. u. Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. 220. — Mitscherlich, d. j., Poggend. Annal. IX. 410 und XVI. 41.

Silber.

Argentum. Luna.

Natürliches Vorkommen. — Dieses schon den Alten bekannte, in neuern Zeiten besonders von Berzelius untersuchte Metall findet sich in der Natur in folgenden Zuständen: als gediegen Silber; als Chlorsilber im Hornsilber der Mineralogen; als Jodsilber; als Schwefelsilber im Silberglanz, und als Schwefelsilber mit andern Schwefelmetallen, so mit Schwefel-Arsenik im Sprödglaserz und lichten Rothgiltigerz, mit Schwefel-Antimon im dunkeln Rothgiltigerz, mit Schwefel-Kupfer im Silberkupferglanz, dann in noch complicirteren Schwefelmetallen z. B. im Weiſs- und Graugiltigerz, im Silberwismutherz u. s. w. Ferner findet sich das Silber: als Selensilber; dann in Legirungen mit Antimon im Antimonsilber, mit Tellur, Gold, und zum Theil mit Blei im Schrifterz und Weiſserz, endlich mit Quecksilber verbunden im Amalgam der Mineralogen.

Bereitung. — Da die technische Ausscheidung des Silbers nicht unmittelbar hierher gehört, so will ich diese Operation nur ganz kurz erwähnen, die Reinigung des Silbers im Kleinen aber näher beschreiben.

Man hat zur Gewinnung des Silbers im Groſsen vorzüglich zwei Hauptmethoden: 1) Die Bleiarbeit. Das Silbererz wird mit metallischem Blei oder Bleioxyd oder Bleiglanz zusammengeschmolzen und dann das Silber wieder von dem Blei durch die Cupellation oder das Abtreiben geschieden. Zu diesem Zweke wird die Legirung des Bleis mit Silber auf eigenen Oefen, deren oberer Theil die Gestalt einer flachen Schüssel hat und aus einer porösen Masse, Kalk und ausgelaugter Asche verfertigt ist, den sog. Treibheerden, geschmolzen während Luft aus Blasebälgen auf die geschmolzene Masse strömt. Das metallische Blei und die übrigen fremden Metalle, Kupfer, Eisen u. s. w. oxydiren sich und das Bleioxyd flieſst halbgeschmolzen und gemengt mit Kupfer und Eisenoxyd u. s. w. als Bleiglätte ab. Das Silber nimmt

keinen Sauerstoff auf und bleibt also im gediegenen Zustande auf dem Treibheerde zurük. 2) Die **Amalgamation**. Das Silbererz wird mit Queksilber verbunden und das erhaltene Amalgam der Destillation unterworfen. Um das zurükbleibende Silber vollständig zu reinigen schmilzt man es noch mit Blei ein, und cupellirt hierauf diese Legirung.

Zur Darstellung des reinen Silbers in den Offizinen bedient man sich der Silbermünzen oder Geräthe, bekanntlich Legirungen des Silbers mit Kupfer. Man trennt dieses letztere Metall am zwekmäfsigsten nach folgenden Methoden:

1) Das kupferhaltige Silber wird bei gelinder Wärme in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und solange mit Kochsalz-Lösung versetzt, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgt. Das Kupfer bleibt in der Flüssigkeit. Man wascht das Chlorsilber sorgfältig aus, troknet es, und glüht es hierauf mit 1 — 2 Theilen kohlensaurem Kali (Potasche) am besten in einem geräumigen Graphit-Tiegel (Ypser oder Passauer Tiegel), weil die hessischen Schmelztiegel leichter von dem kohlensauren Kali durchlöchert werden oder Chlorsilber durchfliefsen lassen und dann Verlust an Silber erlitten werden könnte. Bis das kohlensaure Kali vollkommen im Flufs ist mufs nur gelinde erwärmt werden, weil sonst die Masse zu heftig aufschäumt und dadurch leicht Chlorsilber herumgespritzt wird. — Die Produkte der Operation sind: Kohlensäure und Sauerstoff, welche gasförmig entweichen, Chlorkalium und metallisches Silber, welches letztere, bei gehörigem Hitzgrad gegen das Ende der Glühung, sich als geschmolzener Klumpen im Grunde des Tiegels sammelt. Aus diesen Produkten ergiebt sich die Theorie der Operation. Das Chlor des Chlorsilbers vereinigt sich nemlich mit dem Kalium im kohlensauren Kali dadurch werden metallisches Silber, Sauerstoff und Kohlensäure frei.

2) Kupferhaltiges Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst und in die möglichst neutrale Lösung ein Kupferstab

gebracht. Das Kupfer zieht vermöge gröfserer Verwandtschaft den Sauerstoff aus dem Silberoxyd im salpetersauren Silberoxyd an, es bildet sich salpetersaures Kupferoxyd, welches gelöst bleibt und metallisches Silber fällt sich sehr fein zertheilt in graubraunen Floken. Man wäscht diese zuerst mit Wasser aus und digerirt sie hierauf mit Ammoniak um die letzten Spuren von Kupfer zu entfernen. Durch Schmelzung kann dieses fein zertheilte Silber in den gewöhnlichen dichten metallisch-glänzenden Zustand übergeführt werden.

Eigenschaften. — Von den äufsern Charakteren dieses Metalls erwähne ich nur, dafs es zu den dehnbarsten gehört, sich in die dünnsten Blättchen und zum feinsten Draht verarbeiten läfst. Sein spez. Gew. beträgt im gehämmerten Zustande 10,5 nach Brisson. Es schmilzt bei 22° Wedgw. nach Guyton-Morveau und Hall. — Bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt sich bekanntlich das Silber nicht; bei der Schmelzhitze aber nimmt es Sauerstoff auf und zeigt dann die von Lucas und Chevillot zuerst genauer beobachtete merkwürdige Thatsache diesen Sauerstoff beim Erkalten wieder fahren zu lassen. Hieraus erklärt sich die unter dem Namen Spritzen oder Spratzen des Silbers bekannte Erscheinung, dafs das geschmolzene Metall beim Erkalten Risse bekömmt und das Silber in verschiedenen Gestalten in Kugeln, Dendriten u. d. gl. aus der Masse empor gehoben wird. Der Sauerstoff der im Innern noch zurükgehalten ist bahnt sich nemlich nach aufsen seinen Weg und zersprengt so die obern Schichten. — Das Silber ist leicht löslich in Salpetersäure und die Flüssigkeit characterisirt sich durch die unten anzugebenden Reactionen.

Misch. Gew. = 135,1607.

Anwendung. — Das metallische Silber findet nur pharmaceutische Anwendung zur Darstellung des offizinellen salpetersauren Silberoxyds.

Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen.

Mit dem Sauerstoff bildet das Silber zwei Verbindungen ein Oxyd und ein Hyperoxyd. Die Progression des Sauerstoffs ist 1. 2. — Nur das Oxyd verdient hier eine kurze Erwähnung.

Silberoxyd.

Argentum oxydatum.

Bereitung. — Eine Lösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd wird mit Kalk- oder Barytwasser, oder mit reinem chlor- und kohlensäure-freiem Aetzkali gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen gelinde erhitzt.

Eigenschaften. — Braunes, geruch- und geschmakloses Pulver, in der Hitze und am Sonnenlicht zersetzbar in Metall und Sauerstoff, luftbeständig, unlöslich in Wasser und nicht fähig damit ein Hydrat zu bilden; löslich in reiner Salpetersäure.

Bestandtheile. — 93,112 Silber, 6,888 Sauerstoff nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Metall, 1 Misch. Gew. Sauerstoff.

Anwendung. — Das Silberoxyd hat keine directe medizinische Anwendung; ich habe es hier nur darum kurz erwähnt, weil es der Hauptbestandtheil des salpetersauren Silberoxydes ist.

Die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Schwefel und Selen sind nicht offizinell.

Legirungen.

Mit Barium, Silicium, Arsenik, Antimon, Wolfram, Molybdän, Eisen, Zink, Zinn, Nikel, Kupfer, Wismuth, Blei, Queksilber, Gold, Palladium, Rhodium und Iridium.

Von diesen Legirungen hat die mit Kupfer technische Wichtigkeit, da sie die Sibermünzen und Geräthe bildet.

Silberoxyd-Salze.

Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen diese Salze braunschwarz, Schwefelsilber. — Cyaneisen-Kalium bildet einen weifsen Niederschlag von Cyaneisen-Silber. — Reines Aetzkali, Kalk- oder Barytwasser fällt schmutzig braun, Silberoxyd. — Kochsalz-Lösung oder Salzsäure schlägt die Silberoxyd-Salze weifs nieder, Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak. — Chromsaures Kali fällt dunkel ziegelroth, chromsaures Silberoxyd. — Arseniksaures Kali bewirkt einen schmutzig rothbraunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd. — Metallisches Kupfer fällt endlich aus diesen Salzen metallisches Silber in hellgraubraunen Floken.

Salpetersaures Silberoxyd.

Silber-Salpeter. — *Argentum nitricum. Nitrum Argenti.*

Bereitung. — Reines, von Kupfer freies, metallisches Silber wird in kleinen Stükchen oder im gefällten Zustande in schwach verdünnter reiner, salzsäurefreier, Salpetersäure bei gelinder Siedhitze aufgelöst und, damit die Lösung neutral sei, gegen das Ende der Operation ein Ueberschufs von Silber in die Flüssigkeit gebracht. Diese nach der gewöhnlichen Theorie gebildete Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird filtrirt und krystallisirt. Die Mutterlauge kann vorsichtig zur Trokne eingedampft und der Rükstand zur Bereitung von Höllenstein verwendet werden.

Eigenschaften. — Farblose vier- und sechsseitige Säulen, von sehr widerlichem, scharfem Geschmak, sich am Sonnenlichte schwärzend, löslich in gleichen Theilen kaltem Wasser und in 4 Theilen Alkohol nach Berzelius.

Bestandtheile. — 69,5 Silberoxyd, 30,5 Salpetersäure, nach Proust. — 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure.

Anwendung. — Im krystallisirten Zustande findet das salpetersaure Silber nur pharmaceutische Benützung als

Reagens auf Salzsäure und Chlor-Verbindungen, dann zur Darstellung des folgenden wichtigsten offizinellen Silber-Präparates.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Höllenstein. — *Argentum nitricum fusum. Lapis infernalis.*

Geschichte. — Angelus Sala, der im 16ten Jahrhundert lebte, scheint dieses Arzneimittel zuerst beschrieben zu haben. In neuern Zeiten untersuchten es besonders Proust, Wenzel, Brandenburg, Casaseca und Wetzlar.

Bereitung. — Reines, krystallisirtes und neutrales salpetersaures Silberoxyd wird in einem Porzellan- oder Silbertiegel solange bei gelinder Wärme geschmolzen, bis sich kein Wasser mehr verflüchtigt, die Masse also ohne Blasen zu werfen ruhig fliefst. Man mufs sich wohl hüten die Hitze zu sehr zu verstärken, weil dadurch das salpetersaure Silberoxyd in salpetrige Säure, Sauerstoff und metallisches Silber zersetzt würde. Die geschmolzene Masse wird nun in eigene, erwärmte und mit etwas Oel ausgestrichene, Formen gegossen, in welchen sie beim Erkalten die Gestalt von Stängelchen annimmt.

Man hat auch gerathen zur Bereitung des Höllensteins dadurch reines salpetersaures Silber darzustellen, dafs die Lösung eines kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure zur Trokne eingedampft und im Porzellantiegel solange erhitzt wird, bis das Salz im gleichförmigen Flufs ist und bis eine herausgenommene in Wasser gelöste Probe keine Kupfer-Reaction mehr zeigt. Bei dieser Operation zersetzt sich das salpetersaure Kupferoxyd, in salpetrige Säure, Sauerstoff und zurükbleibendes Kupferoxyd, während das salpetersaure Silber noch unzerlegt bleibt, weil das Silberoxyd eine kräftigere Salzbasis ist. Das salpetersaure Silber wird nun vom Kupferoxyd durch Lösung in destillirtem Wasser getrennt, eingedampft und aus dem troknen Rükstand nach der obigen Weise Höllenstein bereitet. — Wenn diese Trennung des Silbers vom Kupfer mit der nöthigen Sorgfalt vorgenommen

wird, so ist sie allerdings zu dem angeführten Zweke empfehlenswerth. Allein man mufs bei diesem Verfahren ganz besondere Achtsamkeit darauf verwenden, dafs durch zu schwaches Erhitzen das salpetersaure Silber nicht noch kupferhaltig bleibe, oder dafs durch zu starke Erhitzung nicht auch salpetersaures Silber zerlegt werde, und metallisches Silber mit dem Kupferoxyd gemengt zurükbleibe.

Eigenschaften. — Der sog. Höllenstein der Offizinen kömmt gewöhnlich in grauen Stängelchen vor, welche auf dem Bruche ein strahliges krystallinisches Gefüge zeigen. Im vollkommen reinen Zustande ist das Präparat weifs; seine graue Farbe rührt blofs von etwas beigemengtem metallischem Silber her, indem sich ein kleiner Antheil salpetersaures Silberoxyd durch zu starkes Erhitzen zersetzte. Am Lichte schwärzt sich der Höllenstein unter Reduction von metallischem Silber. Er wirkt in hohem Grade ätzend auf organische Theile und färbt sie, z. B. die Haut, dabei schwarz. Sehr wahrscheinlich geschieht diese Aetzung nach folgender Theorie: Das Silberoxyd des salpetersauren Salzes giebt seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff des organischen Theils ab, wodurch die Mischung desselben verändert wird; die durch diese Zersetzung frei gewordene Salpetersäure wirkt ihrerseits ebenfalls ätzend auf die organischen Stoffe und das im feinzertheilten metallischen Zustande abgeschiedene Silber bringt die Schwärzung hervor. — Nach den Versuchen von Casaseca zersetzen die Lösungen der vegetabilischen Substanzen, z. B. Caffe, Gallusaufgufs, Süfsholzaufgufs, Zuker, Gummi u. s. w., das salpetersaure Silber auch wenn kein Lichtzutritt statt findet, indem sich metallisches Silber abscheidet. — Seine übrigen Charactere sind die des krystallisirten Salzes.

Das geschmolzene salpetersaure Silber unterscheidet sich im reinen Zustande von der krystallisirten Verbindung nur durch seine compactere Beschaffenheit, nicht aber allenfalls durch den Mangel an Wasser, denn auch das krystallisirte

Salz enthält kein Krystallwasser und es erleidet, wenn es ohne Zersetzung schmilzt, keinen Gewichtsverlust.

Anwendung. — Man gebraucht den Höllenstein sehr häufig äufserlich als Aetzmittel. Die innerliche Anwendung desselben darf wohl geradezu unzwekmäfsig genannt werden, denn die kleine Dose, in welcher man ihn innerlich reichen kann, wird, wie Geiger sehr richtig bemerkt, von dem Kochsalz und den organischen Stoffen in den Flüssigkeiten des Magens vollständig zerlegt und in Chlorsilber oder metallisches Silber verwandelt.

Verunreinigungen und Verfälschung. — Der Höllenstein enthält bisweilen salpetersaures Kupfer, wenn er aus unreinem Silber dargestellt wurde. Diese Beimengung ist besonders darum nachtheilig, weil das salpetersaure Kupferoxyd eine Entzündung erregt ohne die ätzende Wirkung zu verstärken, also unnöthige Schmerzen verursacht. Durch Lösung des Höllensteines in Wasser und Reaction auf Kupfer wird die Gegenwart jenes fremden Salzes leicht erkannt. — Oefters ist dem Höllenstein zu viel metallisches Silber beigemengt, indem er bei der Schmelzung zu stark erhitzt oder beim Aufbewahren dem Lichte ausgesetzt wurde. In diesem Falle hat er nicht blofs eine graue, sondern eine schwarze Farbe und läfst beim Auflösen in destillirtem Wasser eine nicht unbeträchtliche Menge eines schwarzen Pulvers zurük. — Man hat auch den Höllenstein mit salpetersaurem Kali (Salpeter) verfälscht angetroffen. Ein solches Präparat besitzt keinen strahligen Bruch und läfst beim starken Glühen einen alkalisch reagirenden, kalihaltigen Rükstand.

Silber und seine Verbindungen: Proust, Gehlens n. Journ. I. 508.

Salpetersaures Silber: *Angelus Sala*, Collect. chymic. curiosa. — Brandenburg, Scheerers nord. Blätt. I. 1. u. Scheer. Ann. II. 127. — *Casaseca*, Journ. de Pharm. XII. 209.

Gold.

Aurum. Sol.

Dieses Metall wird in neuern Zeiten nur noch sehr selten

als Arzneimittel angewandt. Man empfahl es vor mehreren Jahren als kräftiges Reizmittel des Lymphsystems. Allein, da der Erfolg den Erwartungen, welche man davon hegte, nicht entsprach, so ist es jetzt schon grofsentheils wieder aufser Gebrauch gekommen. Ich beschränke mich daher der Kürze wegen darauf nur die zwei Gold-Präparate anzuführen, welche noch bisweilen benützt werden.

Chlor-Gold.

Salzsaures Goldoxyd. — *Aurum chloratum. Aurum muriaticum.*

Bereitung. — Reines, kupferfreies, metallisches Gold aus dem Handel wird in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trokne eingedampft, oder krystallisirt. — Aus dem unreinen, kupferhaltigen (oder silberhaltigen) Golde der Münzen und Geräthe erhält man am einfachsten das reine Metall dadurch, dafs man die Goldlegirung in Königswasser löst, und die Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisenvitriol fällt. Der schmutzig braune Niederschlag wird dann zur Bereitung des Chlorgoldes ausgewaschen, neuerdings in Königswasser gelöst und eingedampft.

Eigenschaften. — Hellgelbe vierseitige Säulen und Octaeder oder feste nicht krystallinische Masse, von saurem Geruch und sehr widerlichem Metallgeschmak. Bei erhöhter Temperatur entwikelt das offizinelle Chlorgold Wasser und Salzsäure und verflüchtigt sich dann bei fortgesetztem stärkerem Erhitzen theils, theils zersetzt es sich. Es zerfliefst an der Luft und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wäfsrige Lösung zeigt folgendes Verhalten gegen die Reagentien: Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie braunschwarz, Schwefelgold. — Cyaneisenkalium bewirkt keinen Niederschlag; die Flüssigkeit färbt sich gewöhnlich grün durch die Wirkung der freien Salzsäure auf das Reagens. — Aetzkali fällt in der Kälte nicht; in der Siedhitze und nur in geringer Menge zugesetzt bildet es einen gelben Niederschlag von Goldoxyd-Hydrat. — Doppelt

Chlorzinn fällt das Chlorgold bei gehöriger Verdünnung dunkelroth, sog. Goldpurpur, bei gröfserer Konzentration mehr braun. — Frische Eisenvitriol-Lösung bildet einen schmutzig röthlichbraunen Niederschlag von metallischem Gold, und bei Verdünnung vorher eine violette Färbung.

Bestandtheile. — 65,09 Gold, 34,91 Chlor nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Gold, 2 Misch. Gew. Chlor. — Das offizinelle Präparat enthält aufserdem freie Säure und Krystallwasser.

Anwendung. — Man gebraucht diese Verbindung ziemlich selten gegen Lustseuche, alte hartnäkige Geschwüre und chronische Hautausschläge.

Verunreinigung. — Mit Chlor-Kupfer, wenn unreines Gold zur Darstellung des Präparates genommen wurde. Verdacht dieser Beimischung giebt eine grünliche Farbe des Chlorgolds und Gewifsheit die Reaction mit Cyaneisenkalium und Ammoniak.

Chlorgold-Natrium.

Salzsaures Gold-Natron. Dreifaches Goldsalz. — *Aurum et Natrium chloratum. Aurum muriaticum natronatum. Sal triplex Auri.*

Bereitung. — Nach der Methode von Figuier löst man 4 Theile metallisches Gold in Königswasser, dampft die Flüssigkeit zur Trokne ab um die überschüssige Säure zu verjagen, und löst dann den Rükstand von Chlorgold neuerdings in der nöthigen Menge Wasser auf. Zu dieser Auflösung setzt man hierauf eine konzentrirte Lösung von 1 Theil verknistertem Kochsalz, dampft die Flüssigkeit langsam ein, und stellt sie zum Krystallisiren hin. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. werden zur Darstellung dieses Chlorsalzes 6 Theile reines Gold in einer hinreichenden Menge von Salzsäure unter tropfenweisem Zusetzen von Salpetersäure gelöst, dann zu dieser Flüssigkeit 10 Theile troknes, gepulvertes, Chlornatrium gemischt, worauf man das Ganze zur Trokne eindampft. — Bei der Lösung des

Goldes in Königswasser entsteht bekanntlich zuerst Chlorgold und dieses vereinigt sich mit dem Chlornatrium zum Chlor-Salz.

Eigenschaften. — Dunkelgelbe vierseitige Prismen, oder nicht krystallinische gelbe Masse, von widerlich-salzigem Geschmak, luftbeständig, schwieriger zersetzbar in der Hitze als Chlorgold, löslich in Wasser.

Bestandtheile. — 69,3 Chlorgold, 14,1 Chlornatrium, 16,6 Wasser, nach Figuier. — 2 Misch. Gew. Chlorgold, 1 Misch. Gew. Chlornatrium, 16 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man bedient sich gewöhnlich dieses Präparates wenn das Gold medizinisch angewandt werden soll und gebraucht es in denselben Fällen, wo das Chlorgold indizirt ist.

P l a t i n.

Platina. — *Platinum.*

Da dieses Metall keine medizinische Anwendung hat, so will ich mich wieder darauf beschränken nur das Präparat desselben zu erwähnen, welches in der Pharmacie als Reagens benüzt werden kann.

C h l o r - P l a t i n.

Salzsaures Platinoxyd. Platin-Lösung.

Bereitung. — Metallisches Platin in kleinen Stükchen wird unmittelbar in Königswasser aufgelöst und die Flüssigkeit entweder so weit abgeraucht bis die freie Säure und der Ueberschufs von Chlor verflüchtigt sind, oder aber vorsichtig zur Trokne eingedampft.

Eigenschaften. — Rothbraune Masse von sehr herbem Metallgeschmak, Lakmus röthend, bei starker Hitze in Chlor und Platin sich zersetzend, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rothbrauner Farbe. — Diese Lösungen zeigen folgendes Verhalten gegen die Reagentien: Hydrothionsäure und Schwefelnatrium fällen sie schwarz, Schwefelplatin. — Cyaneisen-Kalium bewirkt keinen Niederschlag. — Aetz-

kali oder Ammoniak fällen gelb, Chlorplatin-Chlorkalium, oder Chlorplatin-salzsaures Ammoniak. — Aehnlich verhalten sich Chlorkalium und Salmiaklösung.

Bestandtheile. 57,55 Platin, 42,45 Chlor. — 1 Misch. Gew. Platin, 2 Misch. Gew. Chlor.

Anwendung. — Man gebraucht die Lösung dieses Chlorides in Alkohol als Reagens auf Kali- und Kalisalze, womit es den schon angeführten gelben, in Alkohol unauflöslichen, Niederschlag bildet. — — Auch zur Gewinnung des sehr fein zertheilten, sog. schwammigen Platins, das häufig zu Feuerzeugen benüzt wird, findet das Chlorplatin in den Offizinen Anwendung. Man bereitet dieses schwammige Platin nach Döbereiner auf folgende Weise: Eine Lösung von Platin in Königswasser wird mit salzsaurem Ammoniak gefällt, der gelbe Niederschlag ausgewaschen und getroknet, hierauf mit Aetzammoniak zur Bildung eines steifen Teiges befeuchtet, dieser fest in einen Tiegel eingestampft und solange gelinde geglüht bis eine dunkelgraue pulvrige oder schwammige Masse zurükgeblieben ist.

Osmium. Palladium. Rhodium. Iridium.

Diese vier Metalle kommen in der Natur in Begleitung des Platins vor; man giebt ihnen daher häufig den gemeinschaftlichen Namen Platinmetalle. Sie können hier nicht näher betrachtet werden, da sie weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung finden.

Tabellarische Uebersicht der Mischungs-Gewichte der Elemente.

Sauerstoff = 10.

---

1) Mischungs-Gewichte der offizinellen Elemente.

Nichtmetallische Elemente.

Wasserstoff	0,6244.	Phosphor	19,6155.
Stikstoff	8,8518.	Schwefel	20,1165.
Chlor	22,1325.	Kohlenstoff	7,6436.
Jod	78,9154.	Bor	13,5983.

Metalle.

Kalium	48,9916.	Eisen	33,9213.
Natrium	29,0897.	Zink	40,3226.
Barium	85,6880.	Kadmium	69,6767.
Calcium	25,6019.	Zinn	73,5294.
Magnesium	15,8353.	Kupfer	39,5695.
Alumium	17,1167.	Wismuth	133,0376.
Silicium	27,7478.	Blei	129,4498.
Arsenik	47,0042.	Queksilber	126,5822.
Antimon	80,6452.	Silber	135,1607.
Mangan	34,5900.	Gold	124,3013.
Chrom	35,1819.	Platin	121,5220.

---

2) Mischungs-Gewichte der nicht offizinellen Elemente.

Brom	48,9150.	Zirkonium	42,0238.
Fluor	11,6900.	Titan	30,3686.
Selen	49,4582.	Tantal	115,3715.
Lithium	12,7757.	Wolfram	118,3200.
Strontium	54,7285.	Molybdän	59,8525.
Glycium	33,1479.	Tellur	80,6452.
Yttrium	40,1840.	Uran	271,1360.
Thorium	74,4900.	Cerium	57,4718.

Kobalt	36,8991.	Palladium	66,5840.
Nikel	36,9675.	Rhodium	65,1400.
Osmium	124,4210.	Iridium	123,3260.

Die offizinellen Elemente nach der Gröfse ihrer Mischungs-Gewichte geordnet.

Es ist in mancher Beziehung vortheilhaft, wenn die stöchiometrischen Zahlen der einfachen Körper im Gedächtnifs behalten werden können. Zur Erleichterung desselben gebe ich noch eine Uebersicht der Misch. Gew. der offizinellen Elemente in der Ordnung, dafs die Reihe mit dem kleinsten Misch. Gew. beginnt und mit dem gröfste nschliefst, und mit Hinweglassung der drei letzten Dezimalstellen.

Sauerstoff = 10.

Nichtmetallische Elemente.

Wasserstoff	0,624.	Phosphor	19,6.
Kohlenstoff	7,6.	Schwefel	20,1.
Stikstoff	8,8.	Chlor	22,1.
Bor	13,6.	Jod	79,0.

Metalle.

Magnesium	15,8.	Kalium	49,0.
Alumium	17,1.	Kadmium	69,7.
Calcium	25,6.	Zinn	73,5.
Silicium	27,7.	Antimon	80,6.
Natrium	29,0.	Barium	85,7.
Eisen	33,9.	Platin	121,5.
Mangan	34,6.	Gold	124,3.
Chrom	35,2.	Queksilber	126,6.
Kupfer	39,6.	Blei	129,4.
Zink	40,3.	Wismuth	133,0.
Arsenik	47,0.	Silber	135,2.

Organische Körper.

Die meisten eigenthümlichen Stoffe, mit welchen sich die organische Chemie beschäftigt, sind entweder durch den Lebens-Prozefs gebildete, wesentliche, integrirende Bestandtheile der verschiedenen Organe der Pflanzen und Thiere und der Erzeugnisse dieser Organe, oder aber Bestandtheile der durch den Lebensact entstandenen krankhaften Produkte.

Die metallischen Verbindungen, welche man im Pflanzen- und Thierreich findet, Salze, Chlormetalle, Oxyde u. s. w., gehören also nicht zu den organischen Körpern, weil sie nicht durch die Lebensthätigkeit erzeugt sind, sondern den Vegetabilien und Thieren von aufsen zugeführt und dann höchstens noch nach den Gesetzen der chemischen Verwandschaft zersetzt, z. B. in neue Salze verwandelt werden. — Manche Verbindungen nichtmetallischer Elemente aber, z. B. Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Cyan u. a., werden nicht selten durch den Lebensact gebildet und gehören daher in dieser Beziehung nicht nur dem unorganischen, sondern auch dem organischen Reiche an.

Aus vielen organischen Stoffen können durch die Gährung und durch künstliche Operationen neue Substanzen dargestellt werden, welche grofse Aehnlichkeit mit jenen besitzen, die schon gebildet im Pflanzen- und Thierreich vorkommen. Ja es gelingt bisweilen blofs aus unorganischen Körpern Substanzen zu bilden, die eine solche Aehnlichkeit mit den organischen Stoffen zeigen. Wegen dieser grofsen Analogie

in den chemischen Eigenschaften werden auch diese Gährungs- und Kunstprodukte mit Recht zu den organischen Körpern gezählt.

Die vegetabilischen und thierischen Organismen enthalten gewöhnlich sehr mannigfaltige Gemenge und Verbindungen verschiedenartiger, eigenthümlicher organischer Stoffe. Es frägt sich nun wodurch ist man berechtigt zu schliefsen, dafs ein organischer Körper eigenthümlich sei? Durch welche allgemeine Charaktere mufs er sich auszeichnen?

Am richtigsten läfst sich, wie mir scheint, mit L. Gmelin jener organische Körper ein eigenthümlicher oder unmittelbarer nennen, „welcher bei jedem Versuch einer weitern Zerlegung auf eine solche Weise zersetzt wird, dafs aus der Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte etwas ganz anderes entstehen würde, als die ursprünglich zerlegte Substanz ist.“ — Es ergiebt sich schon aus der Zersetzbarkeit der eigenthümlichen organischen Stoffe, dafs diese keine elementare, sondern zusammengesetzte Körper seien. Ich werde weiter unten hierauf zurükkommen.

Die chemisch eigenthümlichen Substanzen lassen sich nicht blofs in Klassen und Ordnungen, sondern auch, nach der Methode der Naturgeschichte, in Gattungen, Arten und Abarten (Varietäten) trennen. Diese Trennung erleichtert die Uebersicht des Systems und bringt in die Charakteristik der eigenthümlichen organischen Körper einen möglichst hohen Grad von Bestimmtheit und Präcision. — Wodurch charakterisirt sich nun die Gattung? Was ist Art, was ist Varietät in der organischen Chemie? — Ich erlaube mir zur Beantwortung dieser Frage eine Stelle aus meinem Programm: Anleitung zur Analyse der Arzneimittel des Pflanzenreichs, (Freiburg bei Groos, 1829.) auszuziehen.

Zur Begründung der Gattung und Art können, wie ich glaube, nur eigenthümliche chemische Charaktere gelten, und zur Aufstellung der Varietät, eine Verschiedenheit in den physischen Eigenschaften. — Die organische Substanz wird (wie in der Naturgeschichte) eine eigene Gattung

(genus) bilden, wenn sie in mehreren wesentlichen chemischen Charakteren von den bereits aufgestellten sich unterscheidet; sie wird aber Art *(species)* sein, wenn sie zwar in diesen Charakteren mit der Gattung übereinkommt, jedoch in einer oder wenigen chemischen Eigenschaften von andern Stoffen verschieden ist. — Für wesentliche chemische Charaktere halte ich folgende:

1) Eigenthümliches Verhalten gegen die Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Aether.
2) Bildung besonderer Verbindungen.
3) Zersetzungen unter Erzeugung eigenthümlicher Produkte.
4) Bei Säuren- und Pflanzen-Basen: eine eigene Sättigungs-Capacität, eine besondere stöchiometrische Zahl.

Eine geringe Verschiedenheit in der Grund-Mischung, im Verhältnifs der Elemente, wird nicht immer hinreichend sein, um die Art zu begründen. So bemerken wir in der Zusammensetzung mancher ätherischen Oele einige Abweichung, ohne dafs sie Verschiedenheit in den wesentlichen chemischen Eigenschaften zur Folge hat; sie erzeugt hier Veränderungen in den physischen Eigenschaften und bildet daher die Varietät.

Die elementaren Bestandtheile der eigenthümlichen organischen Körper sind in den meisten Fällen: Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Häufig enthalten aber die organischen Stoffe aufser diesen drei Elementen noch ein viertes, Stikstoff. — Diese allgemeine Regel der Zusammensetzung organischer Substanzen erleidet jedoch bisweilen einige Ausnahmen. So kennt man zwei vegetabilische Säuren, welche blofs aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, die Kleesäure und die Honigsteinsäure; andere organische Substanzen enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff, so das Terpentinöl, das Citronenöl und die beim Kohlenwasserstoff S. 243 genannten Verbindungen; die Blausäure, welche hinsichtlich ihres natürlichen Vorkommens auch dem orga-

nischen Reiche angehört besteht, wie bekannt, aus Kohlenstoff, Stikstoff und Wasserstoff. — Ob einige organische Substanzen aufser den genannten Elementen noch Schwefel und Phosphor als wesentliche Mischungstheile enthalten ist mehr als zweifelhaft. Richtiger werden diese einfachen Stoffe, wenn sie wirklich im elementaren Zustande vorhanden sind, als blofse, für die Zusammensetzung unwesentliche, Beimengungen angesehen.

Die Elemente, welche durch ihre Verbindung die organischen Körpern bilden, können sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen vereinigen und dadurch eine sehr grofse Zahl von organischen Substanzen hervorbringen. Wir wollen nun sehen inwiefern sich die stöchiometrischen Gesetze auf diese verschiedenen Verbindungs-Verhältnisse anwenden lassen.

Wenn sich im unorganischen Reiche drei oder vier Elemente mit einander vereinigen, so ist die Verbindung immer so gebildet, dafs zwei Elemente besonders unter sich verbunden sind und das dritte sich mit diesen beiden vereinigt hat, oder zwei und zwei Elemente bilden eigenthümliche Verbindungen untereinander; mit andern Worten der zusammengesetzte Körper enthält einen electropositiven und einen electro-negativen Bestandtheil. Ein Beispiel mag diefs deutlicher machen. Das kohlensaure Ammoniak besteht aus Kohlenstoff, Sauerstoff (in der Kohlensäure), Wasserstoff und Stikstoff (im Ammoniak). Von diesen vier Elementen bilden je zwei und zwei besondere Verbindungen, Kohlenstoff und Sauerstoff die Kohlensäure, den negativen Bestandtheil, Wasserstoff und Stikstoff das Ammoniak, den positiven Bestandtheil. — Im organischen Reiche nun findet diese besondere Art der Verbindung nicht statt. Die einzelnen Elemente sind bei den eigenthümlichen, unmittelbaren Stoffen nicht nach der obigen Weise vereinigt, nicht in einen electronegativen und positiven Bestandtheil getrennt, sondern sie bilden eine directe drei oder vierfache Verbindung.

— Bei der Bildung der organischen Körper wirkt also nicht die unorganische Verwandschaft, die Electricität, sondern eine eigenthümliche noch unerforschte, und ohne Zweifel unerforschbare Kraft, die wir Lebenskraft nennen. — Nur in dem Falle, wenn eine schon gebildete eigenthümliche, unmittelbare Substanz sich mit einer andern vereinigt, z. B. eine Pflanzen-Säure mit einer Basis, tritt wieder die unorganische Verwandtschaft in Thätigkeit und die Verbindung besteht dann aus einem electronegativen und einem electropositiven Körper.

Einige Chemiker haben zwar die Ansicht aufgestellt, daſs man auch die organischen Stoffe nach Art der unorganischen zusammengesetzt betrachten könne; so namentlich die Substanzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, nicht als directe Verbindungen dieser Elemente, sondern als Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser, oder von Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure oder Kohlenoxydgas u. s. w. — So interessante und sinnreiche Betrachtungsarten über die Zusammensetzung der organischen Körper nach dieser Ansicht öfters entstehen, so kann sie doch aus folgendem wichtigem Grunde nicht adoptirt werden: Wären die organischen Körper Verbindungen, z. B. von Kohlenwasserstoff mit Wasser oder Kohlensäure nach den Gesetzen der unorganischen Verwandtschaft gebildet, so müſste es gelingen durch die Verbindung jener Körper miteinander in geeigneten Verhältnissen solche organische Stoffe künstlich darzustellen. Dieſs ist aber nicht der Fall. Es gelingt z. B. nicht Weingeist oder Schwefeläther, welche Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser, Hydrate des Kohlenwasserstoffs, sein sollen, aus diesen Bestandtheilen künstlich zu bilden. Eben daſs dieses nicht geschieht beweist, daſs bei der Erzeugung der organischen Substanzen nicht die gewöhnliche Affinität, die electrische Polarisation, wirksam sei, sondern die ganz eigenthümliche Lebenskraft, und daſs dadurch directe, dreifache und vierfache Verbindungen hervorbracht werden. Diese Wirkung der

Lebenskraft ist weit weniger auffallend, als hunderte ihrer übrigen erstaunlichen Erscheinungen.

Wenn nun die organischen Körper ternäre und quaternäre (ausnahmsweise binäre) Verbindungen sind, so frägt es sich in welchen Verhältnissen sind die Elemente derselben vereinigt? Läſst sich auch hier jene Einfachheit und Regelmäſsigkeit im Verhältniſs der Misch. Gew. der einzelnen Elemente nachweisen wie in der unorganischen Natur? — Leider muſs diese Frage verneinend beantwortet werden. — Wenn man die Zusammensetzung der unmittelbaren organischen Stoffe nach Misch. Gew. berechnet, so ergiebt sich, daſs nicht wie bei den organischen Stoffen ein Element zu 1 Misch. Gew. vorhanden sei, und die übrigen in einem einfachen Verhältniſs zu diesem stehen, z. B. zu 2, 3 und 4 Misch. Gew. in der Verbindung enthalten seien, sondern man findet verwikelte und unregelmäſsige Verhältnisse. So besteht z. B. eine organische Substanz aus 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 5 Misch. Gew. Sauerstoff und 5 Misch. Gew. Wasserstoff; eine andere aus 4 Kohlenstoff, 3 Sauerstoff und 6 Wasserstoff; eine dritte aus 35 Kohlenstoff, 3 Sauerstoff und 64 Wasserstoff; eine vierte aus 51½ Kohlenstoff, 6 Sauerstoff, 54 Wasserstoff und 4 Stikstoff u. s. w.; kurz man beobachtet die mannigfaltigsten und oft unregelmäſsigsten Verbindungs-Verhältnisse.

Die Verbindungen der organischen Stoffe unter sich oder mit unorganischen Körpern befolgen aber wieder die stöchiometrischen Gesetze der einfachen Proportionen. So bilden z. B. die Pflanzen-Säuren mit den Metalloxyden Salze, welche 1 Misch. Gew. Base und 1 Misch. Gew. Säure enthalten, oder aber 1 Misch. Gew. Base und 2 Misch. Gew. Säure u. s. w.; kurz sie bilden Salze, welche nach den Regeln der Mischung der Sauerstoff-Salze des Mineral-Reichs zusammengesetzt sind.

Nachdem uns nun die Bestandtheile der organischen Substanzen im Allgemeinen bekannt sind, können wir auch die interessanteren ihrer allgemeinen Eigenschaften be-

trachten. Wir wollen zu diesem Zweke die Wirkung des Wärmestoffs, die Wirkung der wichtigsten nichtmetallischen Elemente, dann jene einiger wichtigen zusammengesetzten Stoffe, namentlich des Wassers, der Säuren und der Alkalien auf die organischen Körper kennen lernen.

Wirkung des Wärmestoffs. — Alle organischen Substanzen ohne Ausnahme zersetzen sich bei gehörig erhöhter Temperatur. Man kann im Allgemeinen feststellen, dafs diese Zersetzung schon bei 120° bis 130° C. beginne; mehrere organische Stoffe erfordern allerdings eine viel höhere Temperatur zu ihrer Zerlegung, insbesondere die flüchtigen; in jedem Falle aber tritt sie weit unter der Glühhitze ein. Fast alle organischen Substanzen liefern bei dieser Zersetzung in der Wärme so ziemlich die nemlichen Produkte, welche wir nun näher betrachten wollen. — Um diese Produkte aufzusammeln bedient man sich meistens der folgenden einfachen Vorrichtung: Man bringt die organische Substanz in eine irdene oder beschlagene gläserne Retorte, kittet an diese eine gläserne tubulirte Vorlage an, und befestigt in den Tubulus derselben eine doppelt gekrümmte Gasentwiklungs-Röhre, welche mit der pneumatischen Wasser-Wanne in Verbindung steht. Diese Vorrichtung ist im Wesentlichen nichts anderes als der gewöhnliche Destillations-Apparat, darum und weil die organische Substanz ohne Zusatz von Wasser erhitzt wird, nennt man diese Operation die trokne Destillation. Bei der Erhitzung der organischen Substanz erfolgt nun Zerlegung derselben; es bilden sich gasförmige Produkte, welche in der pneumatischen Wanne aufgesammelt werden, flüssige, die sich in der Vorlage kondensiren, und endlich feste Produkte, welche theils in der Retorte zurükbleiben, theils in dem Halse der Gefäfse sich subliniren. — Die gasförmigen Produkte dieser Zersetzung sind folgende: Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und Stikgas, wenn der organische Körper Stikstoff in seiner Mischung enthielt. Die flüssigen Produkte sind: Wasser, Essigsäure, brenzliges ätherisches Oel und, in diesem zum Theil gelöst,

Harz, welches Brenzharz oder Brandharz genannt worden ist, endlich noch nicht näher untersuchte einem braunen extractiven Farbstoff ähnliche, theils in Wasser und Weingeist lösliche, theils in Weingeist unlösliche Substanzen. War der organische Körper stikstoffhaltig so findet sich in den flüssigen Produkten noch essigsaures, blausaures und öfters kohlensaures Ammoniak und bei Gegenwart der letzteren Salze dann keine freie Essigsäure. Die festen Rükstände dieser Zersetzung sind: Kohle, welche Wasserstoff enthält, wenn die organische Substanz frei von Stikstoff war, und stikstoffhaltig ist, wenn dieses Element in dem organischen Stoffe vorkam; in diesem Falle sublimirt sich ferner noch kohlensaures Ammoniak. — Alle diese Produkte erzeugen sich in der Regel bei der troknen Destillation der organischen Substanzen; ausnahmsweise fehlt jedoch bisweilen das eine oder das andere und manche Stoffe bilden aufser jenen gewöhnlichen noch ganz eigenthümliche Zersetzungs-Produkte, wovon das Nöthige im speziellen Theil vorkommen wird.

Nach Unverdorben erhält man bei der troknen Destillation organischer Körper eine besondere Säure, die Brandsäure, und wenn die zersetzte Substanz stikstoffhaltig war, flüchtige organische Salzbasen: das Odorin, Animin, Ammolin, Olanin und Krystallin; endlich einen nicht flüchtigen in Säuren löslichen Stoff, das Fuscin. (Das Nähere hierüber s. in Poggend. Annal. VIII. 254 u. f.) — Dr. Reichenbach hat diese Untersuchungen einer ausführlichen Kritik unterworfen und die Angaben von Unverdorben nicht bestätiget gefunden. Nach Reichenbach sind jene flüchtigen Basen nichts anderes als Verbindungen von Ammoniak mit verschiedenen empyreumatischen Substanzen. Auch die Eigenthümlichkeit der übrigen von Unverdorben angeführten Destillations-Producte ist mehr als problematisch. (Schweigg. Journ. LXI. 464 u. LXII. 46.) — Dagegen fand Reichenbach im brenzligen Oele von der troknen Destillation einiger Hölzer sowohl, als in dem aus thierischen Theilen gewonnenen, im

Pflanzentheer und im brenzligen Thieröl, zwei wie es scheint eigenthümliche neutrale Fettarten: eine feste krystallinische, das Paraffin (von *parum* und *affinis*, weil diese Substanz geringe Verwandtschaftskräfte zeigt), und eine flüssige, ölige, das Eupion (von *ευ* und *πιόν*, reineres Fett). Die Bereitung und die Eigenschaften dieser, nicht offizinellen, Stoffe sind beschrieben in Schweigg. Journ. LIX. 436. LXI. 273 u. LXII. 129.

Die Produkte der Verbrennung der organischen Körper werden später angegeben werden.

Wirkung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft. — Das Verhalten des Sauerstoffs und der Luft gegen die organischen Substanzen ist verschieden je nach der Temperatur. — In der Kälte wirkt der Sauerstoff nur sehr selten auf vollkommen trokne organische Stoffe ein, sind diese aber im Wasser gelöst oder auch nur damit befeuchtet, so verbindet er sich häufig mit ihrem Kohlenstoff und Wasserstoff und bringt dadurch neue Produkte, also Zersetzung hervor. Zum Beweise hierüber führe ich das Ausbleichen der organischen Farbstoffe an der Luft an; die Wirkung des Sauerstoffs auf den Indigo, der in den Pflanzen als eine ungefärbte Substanz enthalten ist und an der Luft durch Absorbtion des Sauerstoffs blau gefärbt wird; das Verhalten des Gerbestoffs und anderer organischer Substanzen, deren farblose Lösung an der Luft braun wird, und einen solchen Bodensatz bildet.

Hierher gehört auch besonders die unter dem Namen der Fäulnifs oder faulen Gährung bekannte vollständige Zersetzung der meisten organischen Körper. Diese erfolgt nur bei Gegenwart von Luft (oder Sauerstoff) und Wasser, und bei einer mittleren Temperatur; beim Gefrierpunkte nicht mehr, weil dadurch eine Hauptbedingung zur Zerlegung durch den Sauerstoff, die Gegenwart von flüssigem Wasser nicht erfüllt ist. Wenn einmal die Entmischung durch die Absorbtion von Sauerstoff begonnen hat, so geht sie öfters auch ohne weitern Zutritt desselben fort, weil jetzt

schon die frühere Verbindung der Elemente aufgehoben und dadurch ihre fernere Wirkung aufeinander erleichtert ist. Die stikstoffhaltigen organischen Substanzen sind besonders geneigt leicht in Fäulnifs überzugehen. Der Grund dieser Thatsache scheint darin zu liegen, dafs der Stikstoff nur sehr geringe Verwandtschafts-Kräfte besitzt, und sich daher leicht aus seiner Verbindung mit den übrigen Elementen des organischen Körpers abscheidet. Durch diese Ausscheidung des Stikstoffs wird nun auch die frühere Verbindung der drei andern Elemente aufgehoben, die Fäulnifs tritt ein. — Die organischen Substanzen, welche sehr reich an Wasserstoff und Kohlenstoff sind, z. B. Harze, ätherische Oele, Kampfer, Fettarten u. s. w. gehen entweder gar nicht oder nur schwierig und unvollständig in Fäulnifs über. — Die Produkte der faulen Gährung haben manche Analogie mit jenen der troknen Destillation. Es entwikeln sich Gase, namentlich Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und wie es scheint auch reines Wasserstoffgas, endlich Stikgas, wenn Stikstoff in der Mischung der faulenden Substanz enthalten ist. Die Ausscheidung von Schwefelwasserstoffgas findet besonders dann statt, wenn die organischen Stoffe Schwefel oder Hydrothionsäure halten, wie z. B. das Eiweifs; vielleicht aber bildet es sich auch zum Theil dadurch, dafs schwefelsaure Salze von den organischen Substanzen zersetzt werden, wie diefs Vogel bei Mineralwassern nachgewiesen hat. — Die übrigen Fäulnifs-Produkte, so weit man sie bis jetzt untersucht hat, sind: Wasser; Essigsäure; eine widerlich riechende flüchtige, vielleicht ätherisch-ölige, Substanz; bei Stikstoffgehalt des organischen Körpers: Ammoniak-Salze und salpetersaure Salze; endlich die sog. Dammerde oder der Humus, welche eine nicht näher untersuchte braune in Wasser lösliche Materie, das Humusextract, einen in Wasser und Alkohol sehr schwer aber in Aetzkali leicht löslichen Stoff den Moder (Ulmin, Humussäure) und endlich eine kohlenartige Substanz, die Humuskohle von Berzelius enthält. Aufser diesen Stoffen werden sich sehr

wahrscheinlich bei genauerer Untersuchung noch verschiedene andere in den Fäulnifs-Produkten finden. — Bei dem Faulen unter Wasser erzeugen sich Produkte, welche von jenen der Fäulnifs an der Luft verschieden, aber noch nicht näher untersucht sind. — Auch die Fäulnifs unter der Erde erzeugt besondere Stoffe, wohin namentlich die Braunkohlen und Steinkohlen, der Bernstein und Honigstein, der Asphalt, das Steinöl u. s. w. gehören.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf die organischen Substanzen bei erhöhter Temperatur verdient eine besonders aufmerksame Betrachtung. — Jedermann weifs, dafs die organischen Stoffe bei gehörig erhöhter Temperatur der atmosphärischen Luft, dem Sauerstoffgase, ausgesetzt verbrennen. Eine lokere, poröse Textur begünstiget die Verbrennung sehr und sie ist, *caeteris paribus*, um so lebhafter je reicher der organische Körper an Kohlenstoff und Wasserstoff, zwei der brennbarsten Elemente, ist. Weniger leicht und mit der schwächsten Flamme, ja selbst bisweilen ohne Flamme, verbrennen die stikstoffhaltigen organischen Substanzen und jene mit grofsem Ueberschufs von Sauerstoff. — Wenn der Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs möglichst vollständig und rasch geschieht, so sind die Produkte der Verbrennung blofs Wasserdampf und Kohlensäure, dann bei Stikstoffgehalt der organischen Substanz noch Stikgas, vielleicht mit einer Spur von Salpetersäure. Diese Bedingung des vollständigen und raschen Luftzutritts wird aber bei den gewöhnlichen Verbrennungen nie erfüllt; daher bilden sich aufser jenen beiden Produkten noch viele andere, welche mit jenen der troknen Destillation im Wesentlichen übereinkommen. Ein Theil dieser Stoffe, namentlich Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, brenzliges Oel und Harz, vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Luft und bringt die Flamme hervor; ein anderer Theil aber entgeht der Verbrennung kondensirt sich bei der Berührung mit der kalten Luft und bildet dadurch den Rauch und Rufs. Es ist bekannt, dafs

sich in dem Rauch immer Kohle findet. Diese Kohle wird durch den Luftstrom blofs mechanisch mit fortgerissen; ebenso gelangen noch viele andere nicht flüchtige Verbrennungs-Produkte, dann bei der Verbrennung der gewöhnlichen Brennmaterialien, mehrere Salze in den Rauch. Diese Substanzen, Kohle, brenzliges Oel, Brenzharz, Salze u. s. w. legen sich wieder in den Schornsteinen fest an und bilden den Rufs. — (Braconot, Analyse des Rufses, Ann. de Chim. XXXI. 37. u. Magaz. f. Pharm. XVI. 68.) — Nach Reichenbach ist das von Garden bei der Destillation des Steinkohlentheers erhaltene Naphtalin, (welches zu der Gattung Kampfer gehört), auch ein Produkt der unvollständigen Verbrennung, der Verrufsung, des Pflanzentheers und des brenzligen Thieröls, ferner ein Bestandtheil des Kienrufses und manchmal des Rufses in den Stubenöfen, überhaupt ein gewöhnliches Erzeugnifs der Verrufsung. — (Schweigg. Journ. LXI. 175.) — Die organischen Substanzen enthalten in dem Zustande wie sie in der Natur vorkommen unorganische Verbindungen beigemengt; diese bleiben bei der vollständigen Verbrennung zurück und bilden die Asche. Es ist auch für pharmaceutische Chemie von Interesse wenigstens die Bestandtheile der Pflanzen-Asche näher zu kennen; ich führe daher diese hier an. Die vegetabilische Asche enthält theils im Wasser lösliche, theils unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen. Die löslichen Bestandtheile sind: kohlensaures Kali mit etwas schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali und Chlorkalium. Diese Stoffe bilden mit Wasser ausgezogen, wie schon früher (S. 332) erwähnt wurde, die Potasche. Die unlöslichen oder schwer löslichen Bestandtheile der Asche sind: kohlensaurer, schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk, kohlensaure und phosphorsaure Bittererde, Schwefel-Calcium (durch Wirkung der Kohle auf den schwefelsauren Kalk in der Hitze gebildet), Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und sehr selten Kupferoxyd; endlich enthält die Asche noch Kohle beigemengt,

wenn die Verbrennung nicht vollkommen beendigt wurde. — Nach BERTHIER finden sich in der Asche neben den Kali-Salzen noch Natron-Salze, doch diese gewöhnlich nur in kleinen Quantitäten. Bei den Pflanzen die am Meeresufer wachsen tritt aber das umgekehrte Verhältniſs ein; in der Asche derselben prädominiren die Natron-Salze und jene des Kalis sind nur in sehr unbedeutender Menge zugegen. — Die kohlensauren Salze der Asche, vielleicht mit theilweiser Ausnahme des kohlensauren Kalks namentlich wenn keine freie vegetabilische Säure in der Pflanze vorkam, sind nicht schon vor der Verbrennung in den Pflanzen enthalten gewesen, sondern ihre Kohlensäure ist erst durch den Verbrennungsprozeſs gebildet worden. Sie kommen nemlich in den Vegetabilien als Salze mit organischen Säuren vor; diese letzteren zersetzen sich bei der Verbrennung, und die dadurch erzeugte Kohlensäure tritt mit der Basis des frühern Salzes in Verbindung.

Das Chlor, Brom und Jod wirken, wie schon bei diesen Stoffen selbst angegeben wurde, zersetzend auf die organischen Substanzen ein, indem sie ihnen Wasserstoff entziehen. Daher namentlich die Anwendung des Chlors zur Entfärbung von Farbstoffen, zum Bleichen und zur Zerstörung von Miasmen und übeln Gerüchen organischer Natur. — Die Wirkung der übrigen Elemente auf die organischen Körper ist ohne besonderes Interesse.

Wirkung des Wassers. — Das Wasser bildet mit vielen organischen Stoffen chemische Verbindungen, Hydrate, namentlich mit den meisten Säuren und vielen Salzen derselben. — Ueber sein Verhalten als Lösungsmittel lassen sich folgende allgemeine Grundsätze feststellen: Die organischen Stoffe, welche beträchtlichen Ueberschuſs an Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, sind in Wasser auflöslich. Die organischen Substanzen mit bedeutendem Gehalt von Wasserstoff und Kohlenstoff lösen sich in der Regel nicht in Wasser oder nur sehr schwierig; doch giebt es auch von diesem Gesetze mehrere Ausnahmen, die im speziellen Theile

vorkommen werden. Enthalten die organischen Körper weder Ueberschufs von Sauerstoff noch von Wasserstoff, d. h. diese beiden Elemente im Verhältnifs zur Wasser-Bildung, also 1 Misch. Gew. Sauerstoff und 2 Misch. Gew. Wasserstoff, so sind sie bald löslich in Wasser, bald nicht; es läfst sich also in diesem Falle nichts allgemein gültiges über ihre Löslichkeit oder Unlöslichkeit festsetzen.

Wirkung der Säuren. — Die meisten Säuren bilden mit den organischen Basen Salze und mehrere können auch mit neutralen organischen Stoffen chemische Verbindungen eingehen. — Unter den stärkeren Mineral-Säuren zeigen besonders die konzentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure eine kräftige zersetzende Wirkung auf fast alle organischen Substanzen. — Die Salpetersäure zerlegt die organischen Körper, indem sie Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben abgiebt, wodurch einerseits salpetrige Säure, Salpetergas oder Stikgas entstehen, andererseits Kohlensäure, Wasser, manchmal etwas Blausäure und verschiedene neue organische Substanzen, von welchen später einige kurz erwähnt werden sollen. Die Stoffe, welche sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind z. B. Harze und ätherische Oele, werden in der Regel mit der gröfsten Energie und meistens schon bei der gewöhnlichen Temperatur von Salpetersäure zersetzt. Die Einwirkung ist bisweilen so heftig, dafs sie unter lebhafter Feuererscheinung vor sich geht. Ich erwähne zum Beweise hievon die S. 154 angeführte Verbrennung des Terpentinöls durch Salpetersäure. — Die konzentrirte Schwefelsäure verkohlt die meisten organischen Substanzen nach der schon S. 211 gegebenen Theorie. Nicht selten, besonders wenn die Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur einwirkt, wird sie auch selbst zerlegt, giebt Sauerstoff an den Kohlenstoff, und manchmal zugleich an den Wasserstoff des organischen Körpers ab, während sich schweflige Säure oder Unterschwefelsäure, dann öfters Kohlensäure und endlich mehrere meistens noch nicht näher untersuchte organische Substanzen neu bilden.

Wir werden später ein Paar einzelne Beispiele von dieser Zersetzung genauer kennen lernen. Eine besonders interessante Wirkung zeigt die Schwefelsäure, wenn sie im verdünnten Zustande und mit Zusatz von Mangan-Hyperoxyd (Braunstein) mit organischen Stoffen erhitzt wird. Döbereiner beobachtete zuerst, dafs Weinsteinsäure auf diese Weise behandelt Ameisensäure liefere; Wöhler fand, dafs diese Säure auch bei der Destillation von Stärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein gebildet werde und endlich erzeugt sich nach C. G. Gmelin auch Ameisensäure bei analoger Behandlung des Zukers, Milchzukers, der Holzfaser, der Eibischwurzel, der Schleimsäure, des Brandtweins und mehrerer anderer organischer Substanzen. (Pogg. Ann. XV. 307 und XVI. 55.) Ich werde später, bei der Ameisensäure selbst, auf diesen Gegenstand zurükkommen. — Die zersetzende Wirkung der übrigen stärkern Mineralsäuren auf die organischen Stoffe ist noch so wenig untersucht, dafs sich fast nichts näheres und bestimmtes darüber sagen läfst. Sie bewirken die Zerlegung gewöhnlich nur langsam, und die Theorie derselben scheint darauf zu beruhen, dafs sie, analog der Verkohlung durch Schwefelsäure, den Sauerstoff und Wasserstoff der organischen Substanz zur Wasserbildung nöthigen, welches Wasser dann von der Säure angezogen wird.

Wirkung der Alkalien. — Gay-Lussac hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs eine grofse Zahl von organischen Stoffen, sowohl des Pflanzen- als des Thierreichs, durch Behandlung mit Aetzkali oder Aetznatron sich in Kleesäure verwandeln. Die organische Substanz wird mit 5 Gewichts-Theilen Aetzkali oder Natron gemengt, das Gemeng in einen Platin-Tiegel gebracht, mit etwas Wasser versetzt und nur so stark erhitzt, dafs die Temperatur bei weitem nicht zum Rothglühen steigt. Die Produkte der Operation sind aufser der Kleesäure, welche sich mit dem Alkali verbindet, Wasserstoffgas, kohlensaures Gas, Wasser, Essigsäure und bei stikstoffhaltigen Substanzen Ammoniak

und Cyan. (Ann. de Chim. et de Phys. XLI. 398 u. Journ. de Chim. med. VI. Ann. 20. — Ferner: POGGEND. Annal. XVII. 171 u. 528.) — Nach frühern Beobachtungen erzeugen wäfsrige Alkalien bei ihrer Wirkung auf organische Körper auch eine braune, noch nicht genau untersuchte, moderartige Substanz, welche sich in dem Alkali auflöst. Die Bildung dieses Körpers geschieht jedoch nach CHEVREUL nur bei Gegenwart von Sauerstoff oder Luft. — Wenn aufser dem Alkali noch gleichzeitig der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf die organische Substanz einwirkt, so erfolgt die Zersetzung besonders leicht und rasch und schon bei der gewöhnlichen Temperatur, während bei Ausschlufs der Luft der organische Stoff sich in Berührung mit Aetzkali-Lösung lange Zeit unzersetzt erhält. Die Produkte, welche sich bei dieser Zerlegung bilden, sind noch nicht näher bestimmt, das Factum selbst aber hat CHEVREUL durch viele Versuche aufser Zweifel gesetzt. (Ann. du Mus. 1825. 367 u. POGGEND. Annal. XVII. 176.)

Nach diesen Betrachtungen über das Verhalten der organischen Körper im Allgemeinen gehen wir nun zur Spezial-Geschichte derselben über und zwar zuerst zu ihrer Eintheilung.

Die eigenthümlichen Stoffe des organischen Reichs zerfallen in zwei grofse natürliche Reihen:

I. Pflanzen-Stoffe.

II. Thierische Stoffe.

Je nachdem die organischen Substanzen ausschliefslich oder vorzugsweise im Pflanzen- oder Thierreiche vorkommen, je nachdem sie aus vegetabilischen oder thierischen Stoffen künstlich erzeugt werden, gehören sie dieser oder jener Reihe an. — Ich werde in der Geschichte der organischen Körper nicht nur die offizinellen eigenthümlichen, unmittelbaren Stoffe abhandeln, sondern damit zugleich die chemische Arzneimittel-Lehre verbinden. Zu diesem Zweke sollen nach der Beschreibung der unmittelbaren

organischen Substanzen auch die Bestandtheile und die wichtigsten chemischen Charaktere jener sogenannten rohen Arzneimittel, der Wurzeln, Blätter, Blüthen, Saamen u. s. w. angegeben werden, deren Hauptbestandtheil der eben abgehandelte eigenthümliche organische Körper ist. So werde ich z. B. nach Betrachtung des Gummis, die offizinellen gummihaltigen oder sog. schleimigen Arzneimittel anführen; auf die chemische Geschichte des Harzes werden die verschiedenen offizinellen Harze und die harzhaltigen Pflanzentheile folgen, u. s. w. Nach dieser Methode läfst sich eine leichte und kurze Uebersicht der rohen Arzneimittel des organischen Reiches geben und dadurch zugleich eine systematische Eintheilung derselben nach chemischen Prinzipien. — Zur Ersparung des Raums will ich die Beschreibung der äufsern Charactere der rohen Arzneistoffe übergehen, da die Angabe derselben vorzugsweise Gegenstand der Waarenkunde ist.

I. Pflanzen-Stoffe.

Die allgemeinen Regeln der Zusammensetzung organischer Körper finden ihre besondere Anwendung bei den eigenthümlichen Substanzen des Pflanzenreichs. Gewöhnlich enthalten diese nur drei Elemente: Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff; ziemlich häufig aber geht auch noch der Stikstoff in ihre Mischung ein, und ausnahmsweise zeigen sich die S. 554. angeführten Modifikationen der Zusammensetzung.

Die vegetabilischen Substanzen lassen sich wohl am natürlichsten und zweckmäſsigsten in folgende drei Classen eintheilen:

I. Pflanzen-Säuren.
II. Pflanzen-Basen.
III. Neutrale Pflanzenstoffe.

Diese Eintheilung gründet sich auf die wesentlichsten chemischen Eigenschaften. Die Pflanzenstoffe, welche in ihren Characteren die gröſste Aehnlichkeit besitzen, können also nach dieser Methode zusammengestellt werden, und natürliche Familien oder Gruppen bilden. Mehrere Chemiker befolgen daher die obige Classification mit verschiedenen Modificationen.

Erste Classe.

Pflanzen-Säuren.

Die S. 46 angegebenen Eigenschaften einer Säure überhaupt charakterisiren auch die Pflanzen-Säuren.

Legt man der Eintheilung der vegetabilischen Säuren ihre Zusammensetzung zum Grund, so zerfallen sie in folgende vier Ordnungen:

1) Pflanzensäuren, welche blofs aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

2) Pflanzensäuren mit Ueberschufs von Sauerstoff, oder mit Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnifs zur Wasser-Bildung.

3) Pflanzen-Säuren mit Ueberschufs von Wasserstoff.

4) Stikstoffhaltige Pflanzen-Säuren.

I. Pflanzen-Säuren, welche blofs aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

Man kennt bis jetzt nur zwei vegetabilische Säuren, welche mit Bestimmtheit in diese Ordnung zu stellen sind: die Klesäure und die Honigsteinsäure. Sehr wahrscheinlich enthält auch die bei der Bereitung des Kaliums künstlich gebildete Krokonsäure nur Kohlenstoff und Sauerstoff; sie würde dann, da sie sich durch ihr Verhalten in der Wärme am meisten den organischen Säuren nähert, neben den obigen beiden Säuren ihren Platz finden. — Unter den Stoffen dieser Ordnung hat nur die Kleesäure einiges Interesse für medizinische Chemie. Es soll daher nur von dieser Säure hier die Rede sein, jedoch nur kurz, da die Kleesäure nicht direct officinell ist und auch ihre Verbindungen weder in medizinischer noch in pharmaceutischer Hinsicht von grofser Wichtigkeit sind.

Kleesäure.

Sauerkleesäure. Oxalsäure. Zukersäure. — *Acidum oxalicum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieser Säure machte Scheele und später

beschäftigten sich mit Untersuchungen über dieselbe vorzüglich Döbereiner, Dulong, Berzelius und Braconot. — Man findet die Kleesäure sehr häufig verbreitet in der Natur. Sie kömmt als saures kleesaures Kali (Sauerkleesalz) besonders in *Oxalis Acetosella* und *corniculata*, dann in den Rumex-Arten vor, namentlich in *Rumex Acetosella* und *Acetosa*. Sehr häufig findet sie sich ferner als kleesaurer Kalk nach den Beobachtungen von Braconot in vielen Flechten, die bisweilen zu 47 Procenten von diesem Salze enthalten. In geringerer Menge kömmt kleesaurer Kalk noch in vielen anderen Pflanzen vor, unter welchen ich blofs die Rhabarber nenne. Endlich ist kleesaurer Kalk ein häufiger Bestandtheil von Harnsteinen; namentlich bildet er die Hauptmasse der sog. Maulbeersteine.

Bereitung. — Eine heifse Lösung von doppelt kleesaurem Kali (Sauerkleesalz) wird solange mit einer Auflösung von einfach oder halb essigsaurem Bleioxyd versetzt, als sich noch ein weifser Niederschlag von kleesaurem Bleioxyd bildet. Man wascht diesen aus, rührt ihn in destillirtem Wasser um und leitet in die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. — Es ist klar, dafs sich bei dieser Operation Schwefelblei und Wasser bildet während die Kleesäure frei wird und sich in der Flüssigkeit löst. Diese Lösung wird nun abfiltrirt; hierauf theils zur Konzentrirung, theils zur Verjagung der überschüfsigen Hydrothionsäure, welche gelöst blieb, eingedampft und endlich zum Krystallisiren hingestellt. — Statt durch Hydrothionsäure kann das kleesaure Beioxyd auch mit 33 Procenten Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt wird, zerlegt werden. — Man gewinnt ferner Kleesäure durch gelindes Kochen von Zuker mit 6 — 8 Theilen Salpetersäure von 1,12 spez. Gew., oder nach Körner durch Kochen von Kartoffelstärke mit 3 Theilen Wasser und ebensoviel Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. bis keine Entwiklung von salpetriger Säure mehr statt findet. Der Sauerstoff der Salpetersäure entzieht dem Zuker oder dem Stärkmehl Kohlenstoff und

Wasserstoff, wodurch endlich nur noch eine Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zurückbleibt, die Kleesäure. Die erhaltene Flüssigkeit liefert in der Kälte Krystalle von Kleesäure, welche durch Umkrystallisiren von der anhängenden Salpetersäure gereinigt werden.

Eigenschaften. — Die krystallisirte Kleesäure ist immer Hydrat, sie enthält Krystallwasser. Im isolirten Zustande hat man die Kleesäure noch nicht wasserfrei erhalten. Sie bildet, wie sie gewöhnlich vorkömmt, kleine farblose Nadeln oder schiefe rhombische und unregelmäfsig sechsseitige Säulen, ohne Geruch und von sehr saurem Geschmak. Sie röthet Lakmus stark und ist überhaupt die kräftigste unter den vegetabilischen Säuren. In warmer trokner Luft zerfällt die Kleesäure in ein weifses Pulver, welches nur noch 1 Misch. Gew. Wasser enthält, also einfach Kleesäure-Hydrat ist, während bei diesem Verwittern 2 Misch. Gew. Wasser verdampfen. Bei erhöhter Temperatur läfst sich die Kleesäure verflüchtigen und sublimiren; die Sublimation beginnt nach Turner schon bei 100° und auch bei 180° findet sie ohne Zersetzung der Kleesäure statt; am schnellsten erfolgt die Verflüchtigung, aber unter theilweiser Zerlegung der Säure, bei ungefähr 200°. (Philosoph. Magaz. 1831. 161.) Wird die Kleesäure einer noch höhern Temperatur ausgesetzt, so zerfällt sie unter Entwiklung von Wasser in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und einen graubraunen kohligen Rükstand, der an der atmosphärischen Luft vollständig verbrennt. — Die Kleesäure löst sich in 8 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Wasser. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die wäfsrige Lösung bildet in Kalkwasser und in den Kalksalzen auch bei grofser Verdünnung noch eine weifse Trübung oder einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk. Sie dient daher, wie schon früher erwähnt wurde, als Reagens auf Kalk. — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure zerfällt die krystallisirte Kleesäure, nach Döbereiner, in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Bestandtheile. — Die verwitterte Kleesäure enthält nach BERZELIUS 1 Misch. Gew. wasserfreie Säure und 1 Misch. Gew. Wasser; die krystallisirte Säure aber enthält 3 Misch. Gew. Wasser. Die Bestandtheile der wasserfreien Kleesäure, wie sie sich im genau getrokneten kleesauren Bleioxyd findet, sind endlich nach DÖBEREINER, DULONG und BERZELIUS: 33,33 Kohlenstoff, 66,67 Sauerstoff. — Nach Misch. Gew., 2 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff = 45,2872.

Anwendung. — Die Kleesäure ist im reinen isolirten Zustande nicht offizinell; höchstens benüzt man sie noch als Regens auf Kalk. In den beiden folgenden Salzen aber wird sie theils medizinisch, theils pharmaceutisch angewandt.

Doppelt kleesaures Kali.

Saures kleesaures Kali. Sauerklee-Salz. — *Kali bioxalicum. Oxalium. Sal Acetosellae.*

Bereitung. — Man gewinnt dieses Salz gewöhnlich aus dem Sauerklee (*Oxalis Acetosella*) worin es, wie bereits oben erwähnt wurde, schon gebildet vorkömmt. Der Saft des Sauerklees wird ausgepreſst, die Flüssigkeit unter öfterem Abschäumen eingekocht bis sich ein Salzhäutchen zeigt und hierauf in hölzerne Gefäſse zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — GEIGER schlägt vor doppelt kleesaures Kali zu bereiten, indem man, nach den Beobachtungen von GAY-LUSSAC, Kali auf organische Substanzen, am besten auf Papier oder rohen Weinstein wirken läſst. Aus einem Theil des so erhaltenen einfach kleesauren Kalis stellt man reine Kleesäure dar und mit dieser und dem andern Theil des erhaltenen Salzes das doppelt kleesaure Kali. (Das Nähere hierüber s. in GEIGERS Mag. f. Pharm. XXX. 81.)

Eigenschaften. — Farblose oder weiſse schiefe rhombische Säulen, ohne Geruch, von sehr saurem Geschmak, luftbeständig, löslich in 40 Theilen kaltem und in 6 Theilen kochendem Wasser, ferner löslich in 34 Theilen Alkohol nach WENZEL.

Bestandtheile. — 52,48 Kleesäure, 34,40 Kali, 13,12 Wasser. — 2 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base, 2 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das Sauerklee-Salz findet medizinische Anwendung als Hauptbestandtheil der *Oxalis Acetosella* und der Rumex-Arten, welche bisweilen als antiphlogistische Mittel, gegen Entzündungs-Krankheiten, gebraucht werden. In der Pharmacie benützt man es zur Darstellung des einfach kleesauren Kalis und im gemeinen Leben zum Herausmachen von Tintenfleken und Rostfleken.

Die Verfälschung des Sauerklee-Salzes mit Weinstein erkennt man daran, dafs es beim Verbrennen den eigenthümlichen Geruch des sich zersetzenden Weinsteins entwikelt und eine kohlige Masse hinterläfst, während das reine Salz nur einen graulichen Rükstand bildet. Die Beimengung von saurem schwefelsaurem Kali oder Natron (Rükständen der Salpetersäure oder Salzsäure-Bereitung) zeigt sich durch einen weifsen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag mit Blei- oder Baryt-Salzen.

Einfach kleesaures Kali.

Neutrales kleesaures Kali.

Bereitung. — Eine heifse Auflösung von doppelt kleesaurem Kali wird solange mit reinem gepulvertem kohlensaurem Kali versetzt bis kein Aufbrausen mehr eintritt und die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt. Man bewahrt das Salz zu Reactionen entweder in der filtrirten Lösung auf, oder dampft sie zur Trokne oder zum Krystallisations-Punkt ein. — Nach der schon zu wiederhohltenmalen erwähnten Methode von Gay-Lussac, durch Erhitzen von organischen Substanzen mit Aetzkali, läfst sich ebenfalls leicht und vortheilhaft einfach kleesaures Kali gewinnen.

Eigenschaften. — Weifses Pulver oder farblose geschoben vier- und sechsseitige Säulen, von bitterm Geschmak, in warmer Luft verwitternd, löslich in 3 Theilen kaltem Wasser.

Bestandtheile. — 44,22 Kleesäure, 55,78 Kali, nach F. C. Vogel. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base.

Anwendung. — Man gebraucht das neutrale kleesaure Kali sehr häufig in der Pharmacie als das zwekmäfsigste Reagens auf Chlor-Calcium und Kalksalze.

Kleesäure: Scheele, Opusc. II. 187. — Döbereiner, Schweigg. Journ. XVI. 107 u. XXIII. 66. — Dulong, Schweigg. Journ. XVII. 229. — Berzelius, Schweigg. Journ. XXXIII. 422. — Braconot: Schweigg. Journ. XLV. 156. — Gay-Lussac, Schweigg. Journ. LVIII. 87.

Kleesaures Kali, einfach und doppelt: F. C. Vogel, Schweigg. Journ. II. 435 und VII. 1.

II. Pflanzen-Säuren mit Ueberschufs von Sauerstoff, oder Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnifs zur Wasser-Bildung.

Die Säuren dieser Ordnung unterscheiden sich auf das Bestimmteste von jenen der vorigen dadurch, dafs sie drei Elemente in ihrer Mischung enthalten, nemlich aufser dem Kohlenstoff und Sauerstoff noch Wasserstoff. Die Benennung Pflanzen-Säuren mit Ueberschufs von Sauerstoff bezeichnet solche, welche nicht nur so viel Sauerstoff enthalten, dafs durch die Verbindung desselben mit allem Wasserstoff Wasser entstehen würde, sondern in welchen sich noch mehr Sauerstoff findet als zur Wassererzeugung nöthig ist.

Unter den Säuren dieser Ordnung haben nur drei, die Weinsteinsäure, die Essigsäure und die Bernsteinsäure theils im isolirten Zustande theils in ihren Salzen medizinische Anwendung. Diese Säuren verdienen daher ausführlich abgehandelt zu werden. Mehrere andere besitzen hier nur in sofern Interesse, als sie Bestandtheile von rohen Arzneimitteln oder offizinellen Gemengen sind und überhaupt sich häufig verbreitet im Pflanzenreiche finden. Von diesen sollen das natürliche Vorkommen und die Haupt-Eigenschaften kurz erwähnt

werden. Es wird endlich genügen die übrigen noch hieher gehörigen Säuren blofs namentlich aufzuzählen.

Weinstein-Säure.

Weinsäure. Wesentliches Weinsteinsalz. — *Acidum tartaricum. Sal essentiale Tartari.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieser Säure machte SCHEELE 1769. Ueber ihre Zusammensetzung erhielten wir die genauesten Untersuchungen von BERZELIUS, PROUST, DÖBEREINER, URE und R. HERRMANN. Endlich verdanken wir die Kenntnifs mehrerer interessanter Eigenschaften dieser Säure den Beobachtungen von DÖBEREINER und H. ROSE. — Die Weinsteinsäure kömmt ziemlich häufig im Pflanzenreiche vor. Man findet sie im freien, isolirten Zustande in den Tamarinden und in den Weintrauben; häufiger trifft man sie als doppelt weinsteinsaures Kali besonders in den eben genannten Pflanzentheilen, dann in dem Sauerampfer und den Maulbeeren. Als weinsteinsaurer Kalk kömmt sie in kleinerer Quantität ebenfalls in mehreren Pflanzen vor.

Bereitung. — Ein Theil reines fein gepulvertes doppelt weinsteinsaures Kali (Weinstein) wird mit beiläufig 14 Theilen Wasser, im Grofsen in zinnernen Kesseln, gekocht, und der siedenden Flüssigkeit solange fein gepulverter kohlensaurer Kalk (reine Kreide, Austerschaalen, Kalkspath u. d. gl.) unter beständigem Umrühren zugesetzt, als noch ein Aufbrausen, eine Entwiklung von kohlensaurem Gas statt findet, und bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die freie Säure des Weinsteins bildet mit dem Kalk des kohlensauren Kalks, unter Ausscheidung der Kohlensäure, weinsteinsauren Kalk, welcher sich zu Boden setzt, und die überstehende Flüssigkeit enthält einfach weinsteinsaures Kali. Man filtrirt die Lösung desselben ab und versetzt sie, um auch daraus noch die Weinsteinsäure zu gewinnen, mit einer Auflösung von Chlorcalcium bis kein Niederschlag mehr entsteht. Es ist klar, dafs die Produkte der Wirkung des

Chlorcalciums auf das einfach weinsteinsaure Kali weinsteinsaurer Kalk und Chlorkalium sind, wovon der erstere sich fällt, das letztere gelöst bleibt. — Die beiden Niederschläge von weinsteinsaurem Kalk werden mit einander vereinigt, sorgfältig ausgewaschen, getroknet und hierauf durch Schwefelsäure zersetzt. Zu diesem Zweke wird der weinsteinsaure Kalk gewogen, dann mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, hierauf mit soviel englischer Schwefelsäure versetzt, dafs auf 8 Theile troknen weinsteinsauren Kalk ungefähr 3 Theile Schwefelsäure kommen, und das Gemisch während einem bis zwei Tagen unter öfterm Umrühren digerirt. Es bildet sich schwefelsaurer Kalk (Gips), die Weinsteinsäure wird frei und löst sich in der Flüssigkeit. Man filtrirt diese Lösung, dampft sie zur Syrupsconsistenz ein, giefst sie von dem Bodensatz von Gips ab und stellt sie zum Krystallisiren hin. Wenn die Menge der Schwefelsäure zu gering war, so enthält die Flüssigkeit sauren weinsteinsauren Kalk und dieser hindert dann die Krystallisation. In diesem Falle setzt man der syrupdiken Lösung noch eine kleine Quantität Schwefelsäure zu. — Um die Krystalle von etwas Gips und vielleicht von Schwefelsäure zu reinigen werden sie umkrystallisirt. Zur vollständigen Entfernung des Gipses, welche indessen für die medizinischen Zweke nicht nöthig ist, kann man die Krystalle in konzentrirtem Alkohol lösen, wobei der Gips zurükbleibt, und die alkoholische Lösung neuerdings krystallisiren. — Bisweilen wird das einfach weinsteinsaure Kali, welches man bei dem ersten Theil der Operation durch Kochen des Weinsteins mit kohlensaurem Kalk erhält, nicht mit Chlorcalcium zerlegt und auf Weinsteinsäure benützt, sondern geradezu eingedampft und als Arzneimittel (sog. *Tartarus tartarisatus*) angewendet.

Eigenschaften. — Die Weinsteinsäure bildet farblose oder weifse rechtwinklig vierseitige Tafeln mit zwei Flächen zugeschärft. Sie ist geruchlos, und von sehr saurem, eigenthümlichem Geschmak; sie röthet Lakmus stark. An der

Luft verändert sie sich im reinen festen Zustande nicht; in verdünnter wäfsriger Lösung schimmelt sie. Bei der troknen Destillation liefert die Weinsteinsäure aufser den gewöhnlichen Produkten stikstofffreier organischer Stoffe noch ein eigenthümliches, die brenzlige Weinsteinsäure. Ich werde hierauf später zurükkommen. — In Wasser ist die Weinsteinsäure sehr leicht auflöslich; sie bedarf weniger als gleiche Theile kaltes und nicht ganz die Hälfte ihres Gewichtes kochendes Wasser zur Lösung. Auch in Alkohol löst sie sich auf, doch schwieriger als in Wasser. — Durch Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich die Weinsteinsäure nach Döbereiner in Ameisensäure und Kohlensäure. — Mischt man den Auflösungen mehrerer Metallsalze Weinsteinsäure zu, so ertheilt ihnen diese, nach den Beobachtungen von H. Rose, die Eigenschaft von Aetzkali nicht mehr gefällt zu werden. So verhalten sich namentlich die offizinellen Salze der Bittererde, Thonerde, des Antimons, Mangans, Eisens, Zinns, Kupfers und Bleis. — Die Gegenwart der Weinsteinsäure kann am leichtesten durch die Reaction mit Kali erkannt werden, welche schon S. 315 beschrieben wurde.

Bestandtheile. — Im wasserfreien Zustande, wie die Weinsteinsäure im scharf getrokneten weinsteinsauren Bleioxyde vorkömmt, enthält sie nach Berzelius: 36,19 Kohlenstoff, 60,07 Sauerstoff und 3,74 Wasserstoff. — 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 5 Misch. Gew. Sauerstoff, 5 Misch. Gew. Wasserstoff = 83,6964. — Die krystallisirte Weinsteinsäure ist Hydrat und besteht nach Berzelius aus: 88,75 wasserfreier Säure und 11,25 Wasser. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Die Weinsteinsäure wird für sich zur Bereitung eines säuerlichen Getränks, welches als Surrogat der Citronen-Limonade dienen soll, bei Entzündungskrankheiten benüzt. Man verfertigt auch aus Weinsteinsäure mit Zusatz von 7 — 8 Theilen Zuker und ein Paar Tropfen Citronenöl ein Limonade-Pulver, welches als Limonade-

Surrogat geradezu in Wasser aufgelöst wird. Ferner wird die Weinsteinsäure gleichzeitig mit einfach oder doppelt kohlensauren Natron oder kohlensaurer Bittererde als sog. Brausepulver, zur Entwiklung von Kohlensäure im Magen medizinisch angewandt. Die ausgedehnteste medizinische Anwendung aber findet sie in den weinsteinsauren Salzen. — In der Pharmacie endlich benüzt man diese Säure als Reagens auf Kali und Kali-Salze.

Verunreinigungen. — Man findet die Weinsteinsäure im Handel manchmal mit etwas Schwefelsäure und schwefelsaurem Kalk verunreinigt. Enthält sie dieses letztere Salz, so hinterläfst sie bei der Zersetzung in der Wärme Schwefelcalcium, welches durch seine S. 367 angegebenen Charactere leicht erkannt wird. — Die Gegenwart von freier Schwefelsäure kann man vermuthen, wenn die Weinsteinsäure an der Luft feucht wird. Durch die Lösung der Säure in sehr konzentrirtem Alkohol, wobei der Gips ungelöst zurük bleibt, Verdünnung der Lösung mit destillirtem Wasser und Reaction mit salpetersaurem Baryt, welcher einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag bilden mufs, wird die Gegenwart der freien Schwefelsäure aufser Zweifel gesetzt. — Verunreinigungen mit Metallen, von den Gefäfsen in welchen die Säure bereitet wurde, giebt die Reaction mit Hydrothionsäure und Cyaneisen-Kalium sogleich zu erkennen.

Weinsteinsaure Salze.

Die Weinsteinsäure gehört zu den kräftigsten Pflanzensäuren, sie hat sehr grofse Verwandtschaft zu den Basen. — Die sauren weinsteinsauren Salze liefern bei der troknen Destillation aufser den gewöhnlichen Produkten noch brenzlige Weinsteinsäure und ein brenzliges Oel von ganz eigenthümlichem nicht widrigem Geruch, dann nach Göbel Ameisensäure. Unter den neutralen weinsteinsauren Salzen lösen sich nur die von Ammoniak, Kali, Natron, Bittererde und Kupferoxyd in Wasser leicht auf; die übrigen sind unlöslich oder schwerlöslich. Die leicht löslichen neutralen weinstein-

sauren Salze werden im sauren Zustande schwerlöslich, und umgekehrt sind jene sauren weinsteinsauren Salze leicht löslich, welche im neutralen Zustande sich nicht oder nur schwer auflösten.

Einfach weinsteinsaures Kali.

Neutrales weinsteinsaures Kali. Tartarisirter Weinstein. Auflöslicher Weinstein. — *Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus. Tartarus solubilis.*

Bereitung. — Man gewinnt dieses Salz, (das wie es scheint Lemery 1675 zuerst darstellte und dessen Zusammensetzung Scheele 1769 ausmittelte), durch Neutralisirung von doppelt weinsteinsaurem Kali, sog. Weinstein, mit kohlensaurem Kali. Man löst zu dieser Operation reines kohlensaures Kali in 8 Theilen heifsem (destillirtem) Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit unter Umrühren solange mit fein gepulvertem Weinstein in kleinen Portionen als noch Aufbrausen erfolgt, oder bis sie neutral reagirt. Hierauf verdünnt man diese Lösung mit beiläufig gleichen Gewichtstheilen Wasser und stellt sie einen bis zwei Tage ruhig in die Kälte hin, damit sich der weinsteinsaure Kalk aus dem Weinstein zu Boden setze. Ist diefs geschehen, so wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Trokne eingedampft. — Nur selten läfst man die eingedikte Lösung krystallisiren, da dieses Salz sehr schwierig Krystalle liefert.

Eigenschaften. — Weifse feste Masse oder breite vierseitige Säulen mit rhombischer Basis, ohne Geruch und von salzig bitterlichem Geschmak. Das einfach weinsteinsaure Kali wird an der Luft feucht, es löst sich nach Osann in weniger als gleichen Theilen kaltem und in weniger als ½ Theil kochendem Wasser. Nach Wenzel braucht es 240 Theile kochenden Alkohol zur Lösung. Freie Säuren entziehen ihm einen Theil Kali und verwandeln es dadurch in Weinstein.

Bestandtheile. — 58,69 Weinsteinsäure, 41,31 Kali, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew Säure, 1 Misch. Gew. Base.

Anwendung. — Das einfach weinsteinsaure Kali wird sehr häufig in der Medizin angewandt, als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Verdauungsorgane, als sog. auflösendes und Digestivmittel.

Doppelt weinsteinsaures Kali.

Saures weinsteinsaures Kali. Weinstein. Gereinigter Weinstein. Weinsteinrahm. — *Kali bitartaricum. Kali tartaricum acidum. Tartarus. Tartarus depuratus. Cremor Tartari. Crystalli Tartari.*

Bereitung. — Man gewinnt das reine doppelt weinsteinsaure Kali aus dem rohen Weinstein (*Tartarus crudus*), welcher sich bekanntlich in den Fässern aus dem Wein ablagert. Diese Reinigung, von weinsteinsaurem Kalk, Hefe, Farbstoff und verschiedenen andern Bestandtheilen des Weins, wird ganz einfach dadurch vorgenommen, dafs man den rohen Weinstein in kochendem Wasser auflöst, die Lösung mit Thon klärt, dessen Thonerde den Farbstoff zu Boden schlägt, filtrirt und zu wiederholten malen krystallisirt. Um den Krystallen einen schönen Glanz zu geben werden sie bisweilen, auf Leinwand ausgebreitet, einige Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Eigenschaften. — Dieses Salz krystallisirt in schiefen rhombischen oder unregelmäfsig sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen zugeschärft. Gewöhnlich kömmt es in nicht deutlich ausgebildeten Krystallen in dem Handel vor. In der Form eines sehr zarten weifsen Pulvers giebt man auch dem Weinstein den Namen Weinsteinrahm, *Cremor Tartari*; nicht selten wird aber mit dieser Benennung der gereinigte Weinstein überhaupt bezeichnet. In früheren Zeiten nannte man *Cremor Tartari* das aus kleinen Krystallen bestehende Salzhäutchen, (gleichsam der Rahm der Flüssigkeit), welches sich beim Krystallisiren des Weinsteins bildet. Das doppelt weinsteinsaure Kali ist geruchlos und von eigenthümlich saurem und salzigem Geschmak. Es verändert sich nicht an der Luft. In der Hitze und bei Luftzutritt verbrennt es

unter Entwiklung des eigenthümlichen Geruchs des brenzligen Oels der sauren weinsteinsauren Salze, unter Bildung der schon angeführten weitern Produkte und Hinterlassung eines Gemengs von kohlensaurem Kali und Kohle, der sog. Weinsteinkohle. Der Weinstein löst sich nach VOGEL in 95 Theilen kaltem, und nach WENZEL in 14 Theilen kochendem Wasser auf. In Alkohol ist er unlöslich.

Bestandtheile. — 70,45 Weinsteinsäure, 24,80 Kali, 4,75 Wasser, nach BERZELIUS. — 2 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man wendet den Weinstein sehr häufig medizinisch an, als antiphlogistisches, als gelinde abführendes und als harntreibendes Mittel. Auch pharmaceutisch hat er eine ausgedehnte Anwendung zur Bereitung des kohlensauren Kalis, der Weinsteinsäure und aller offizinellen weinsteinsauren Salze.

Die gewöhnlich vorkommende Verunreinigung des Weinsteins mit 5 — 6 Procenten weinsteinsaurem Kalk ist für die medizinischen Zweke gleichgültig. Eine Verfälschung mit schwefelsaurem Kali, welche einige Beobachter angeben, wird leicht durch die Prüfung mit salpetersaurem Baryt ausgemittelt, der in diesem Falle in der Lösung des Weinsteins einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag bildet.

Das doppelt weinsteinsaure Kali hat die Eigenschaft durch seine freie Säure viele andere Basen zu neutralisiren und dadurch Doppelsalze zu bilden. Mehrere dieser Doppelsalze müssen, als offizinell, hier näher beschrieben werden.

Weinsteinsaures Ammoniak-Kali.

Amoniakhaltiger auflöslicher Weinstein. — *Kali ammoniato-tartaricum. Tartarus ammoniatus. Tartarus solubilis ammoniacalis.*

Bereitung. — Reiner Weinstein wird in der hinreichenden Menge heifsem destillirtem Wasser gelöst, und die

Lösung solange mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis kein Aufbrausen mehr statt findet oder bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Es ist klar, dafs die freie Weinsteinsäure des Weinsteins die Kohlensäure aus dem kohlensauren Ammoniak austreibt und neutrales weinsteinsaures Ammoniak bildet, welches sich mit dem unzersetzt gebliebenen einfach weinsteinsauren Kali zum Doppelsalz vereinigt. Man filtrirt die Lösung desselben, dampft sie ein und stellt sie zum Krystallisiren hin.

Eigenschaften. — Farblose, regelmäfsig vierseitige Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft, ohne Geruch, von stechend salzigem Geschmak, an trokner Luft unter Entwiklung von Ammoniak und Zurüklassung von Weinstein sich zersetzend, löslich in 2 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Wasser, unlöslich oder sehr schwer löslich in Alkohol. Säuren entziehen diesem Salze das Ammoniak unter Bildung von Weinstein. Seine übrigen Charaktere sind die schon bekannten der Ammoniak-, Kali- und weinsteinsauren Salze.

Man hat noch keine directe Analyse dieses Doppelsalzes; ohne Zweifel aber besteht es aus 1 Misch. Gew. einfach weinsteinsaurem Kali und 1 Misch. Gew. einfach weinsteinsaurem Ammoniak.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz nur noch sehr selten als gelindes Reizmittel des Nervensystems und der Schleimhäute analog dem salzsauren Ammoniak, dann wegen seinem Gehalt an einfach weinsteinsaurem Kali als sog. auflösendes Mittel.

Weinsteinsaures Natron-Kali.

Natron-Weinstein. Seignette-Salz. — *Kali natronato-tartaricum. Tartarus natronatus. Sal polychrestum Seignette.*

Bereitung. — Die Darstellung dieses, von einem Apotheker Namens Seignette 1672. entdekten, Salzes hat die gröfste Aehnlichkeit mit der Bereitung des sog. *Tartarus*

tartarisatus und *ammoniatus*. Man löst nämlich kohlensaures Natron in 6 Theilen kochendem Wasser auf und setzt der siedenden Flüssigkeit solange fein gepulverten Weinstein zu, bis sie nicht mehr braust und neutral reagirt. Hierauf stellt man sie, zur Abscheidung des weinsteinsauren Kalks, einige Stunden in die Kälte, filtrirt und krystallisirt. Die Theorie ist ganz analog jener der Darstellung des vorigen Salzes.

Eigenschaften. — Wasserhelle 4 — 16 seitige Säulen, von eigenthümlich salzigem Geschmak, in trokner Luft an der Oberfläche efflorescirend; löslich nach Brandes in 1,2 Wasser bei 12,5° und in 0,3 bei 37,5°; unlöslich in Alkohol. Säuren bilden damit ein neues Natronsalz und scheiden Weinstein ab.

Bestandtheile. — 41,3 Weinsteinsäure, 13,3 Natron, 14,3 Kali, 31,1 Wasser, nach Schultze. — 1 Misch. Gew. weinsteinsaures Natron, 1 Misch. Gew. weinsteinsaures Kali, 10 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das weinsteinsaure Natron-Kali wird häufig in der Medizin angewandt, als gelindes Abführmittel und in kleinen Dosen als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Verdauung.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali.

Brechweinstein. Spiefsglanzweinstein. — *Kali stibiato-tartaricum. Tartarus stibiatus. Tartarus emeticus.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses wichtigen Salzes machte Adrian v. Mynsicht zu Schwerin 1631. Mit der Bereitung desselben beschäftigten sich später vorzüglich: Glauber, Macquer, Bucholz und Henry; über die Zusammensetzung des Brechweinsteins erhielten wir Untersuchungen besonders von Geoffroy, welcher zuerst die Gegenwart des Antimons darin nachwies, von Thenard, Berzelius, Göbel, Drapiez, Thomson, Philipps und Wallquist. — Man findet den Brechweinstein nicht in der Natur.

Bereitung. — Die Darstellung des Brechweinsteins geschieht immer durch Kochen von Weinstein entweder mit reinem Antimonoxyd, oder mit Präparaten, welche überschüfsiges oder freies Antimonoxyd enthalten, namentlich mit Spiefsglanz-Safran, Spiefsglanz-Glas, Algaroth-Pulver, und basisch schwefelsaurem Antimonoxyd. — Wir wollen die wichtigsten dieser Methoden näher betrachten.

a) Darstellung mit Antimonoxyd. — Fein gepulvertes Antimonoxyd aus Algarothpulver erhalten, oder das *Stibium oxydatum griseum* der preufs. Pharm. oder endlich Antimonoxyd, welches durch Schmelzen von Antimonasche mit $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ Schwefelantimon gewonnen wurde, wird nach Berzelius mit $^2/_3$ seines Gewichts gepulvertem reinem Weinstein gemengt und mit 5 — 6 Theilen Wasser solange gelinde gekocht, bis sich kein Weinstein mehr im Grunde des Gefäfses bemerken läfst. Man filtrirt hierauf die Flüssigkeit von dem nicht gelösten Antimonoxyd ab, das in geringem Ueberschufs zugesetzt wurde um die freie Weinsteinsäure des Weinsteins schneller und vollständiger zu neutralisiren, und stellt das Filtrat zum Krystallisiren hin. — Das Antimonoxyd vereinigt sich direct mit dem zweiten Misch. Gew. Weinsteinsäure des Weinsteins zu weinsteinsaurem Antimonoxyd, welches dann mit dem neu entstandenen einfach weinsteinsauren Kali das Doppelsalz bildet.

b) Bereitung aus Spiefsglanz-Safran. (*Crocus metallorum*). — Gleiche Theile *Crocus metallorum* und Weinstein, beide fein gepulvert, werden mit soviel destillirtem Wasser übergossen, dafs ein dünner Brei entsteht, und unter Nachgiefsen von Wasser beiläufig 2 Stunden lang gelinde gekocht. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit abermals mit 5 — 6 Theilen Wasser, läfst das Ganze nochmals aufwallen, filtrirt dann und krystallisirt. Die Krystalle sind gewöhnlich gelb gefärbt, von einem Gehalt an weinsteinsaurem Eisenoxyd-Kali und mit etwas Weinstein und weinsteinsaurem Kalk verunreinigt. Um sie davon zu befreien

löst man sie in 15 Theilen kaltem Wasser, wobei der Weinstein gröfstentheils zurükbleibt, filtrirt die Lösung, dampft sie ein und stellt sie neuerdings zum Krystallisiren hin. Wäre nicht alles weinsteinsaure Eisenoxyd - Kali in der Mutterlauge geblieben und sollten die Krystalle des Brechweinsteins daher noch gelb gefärbt sein; so müfste eine abermalige Umkrystallisirung vorgenommen werden. — Die Theorie dieser Bereitungsart ist analog der vorigen. Der *Crocus metallorum* ist bekanntlich ein Gemeng von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, oder nach Berzelius und H. Rose eine chemische Verbindung dieser beiden Stoffe; dann enthält er noch etwas Antimonoxyd - Kali und gewöhnlich Eisenoxyd. Die freie Weinsteinsäure des Weinsteins nimmt nun das Antimonoxyd auf, und zwar sowohl das dem Schwefelantimon beigemengte oder damit vereinigte, als das des Antimonoxyd - Kalis, dessen Kali zugleich weinsteinsaures Kali bildet. Es entsteht nun das Doppelsalz wie bei der vorigen Operation. Das Schwefelantimon des *Crocus* bleibt im Grunde des Gefäfses, als braunrothes Pulver, als *Kermes* zurük; ein kleiner Antheil desselben wird jedoch von der freien Weinsteinsäure unter Wasserzersetzung, Bildung von weinsteinsaurem Antimonoxyd und Entwiklung von Hydrothionsäure zerlegt. Die Verunreinigung des Brechweinsteins mit weinsteinsaurem Eisenoxyd - Kali rührt von dem Eisenoxyd - Gehalt des *Crocus* her. Auf dieses Eisenoxyd wirkt ein Theil Weinsteinsäure des Weinsteins und bildet damit und mit dem weinsteinsauren Kali das Doppelsalz.

c) Gewinnung aus basisch schwefelsaurem Antimonoxyd. — Um zuerst dieses basische Salz zu erhalten werden, nach der Vorschrift der französischen Pharmacopoe, 5 Theile gepulvertes metallisches Antimon mit 7½ Theil englischer Schwefelsäure in einer Abrauchschaale unter öfterm Umrühren solange gekocht, als sich noch Dämpfe von schwefliger Säure entwikeln und bis der Rükstand im Gefäfse eine graulich weifse Farbe erhalten hat. Man wäscht

diesen Rükstand, das basisch schwefelsaure Antimonoxyd mit noch etwas metallischem Antimon gemengt, sorgfältig mit Wasser aus, um die überschüfsige Schwefelsäure zu entfernen, und tröknet ihn. Hierauf werden gleiche Theile basisches Salz und Weinstein abgewogen; der Weinstein wird in der nöthigen Menge kochenden Wassers gelöst und das basisch schwefelsaure Antimonoxyd nach und nach in kleinen Portionen in die heifse Flüssigkeit eingetragen. Man kocht dann solange bis die Lösung auf dem Areometer von Beaumé für schwere Flüssigkeiten 20° zieht oder ein spez. Gew. von 1,161 besitzt, dann filtrirt man sie und stellt sie zum Krystallisiren hin. Die durch Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle müssen umkrystallisirt werden. — Die Theorie der Operation ist wieder fast dieselbe wie bei den übrigen Bereitungsarten. Die freie Weinsteinsäure nimmt das überschüfsige Antimonoxyd im basisch schwefelsauren Antimonoxyd auf und bildet so das Doppelsalz.

Nach einer besondern Modification dieses Verfahrens wird das basisch schwefelsaure Antimonoxyd aus Schwefelsäure, Schwefelantimon und Salpeter bereitet. Man verdünnt 2 Theile Schwefelsäure mit 20 Theilen Wasser, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und versetzt sie nun allmählig und unter Umrühren mit einem Gemeng von 2 Theilen feingepulvertem Schwefelantimon und eben so viel salpetersaurem Kali. Die Schwefelsäure scheidet aus diesem Salze die Salpetersäure aus, welche dann oxydirend auf das Schwefelantimon wirkt. Sie verwandelt dieses unter Abscheidung von Schwefel in schwefelsaures Antimonoxyd; durch die Berührung mit dem Wasser, womit die Schwefelsäure verdünnt wurde, zerfällt dann dieses Salz, analog dem salpetersauren Wismuthoxyd, in saures schwefelsaures Antimonoxyd, das sich löst, und in basisches, welches einen unlöslichen Bodensatz bildet. — Man dampft nun die ganze Masse zur Trokne ab, erhitzt den Rükstand neuerdings mit 20 Theilen Wasser zum Kochen, filtrirt und wascht das basisch schwefelsaure

Antimonoxyd auf dem Filter sorgfältig aus. Hierauf wird es mit soviel gepulvertem Weinstein gemengt, als man früher Schwefelantimon genommen hatte, und aus diesem Gemeng endlich Brechweinstein auf dieselbe Weise bereitet wie aus *Crocus metallorum.*

d) Bereitung aus Algaroth-Pulver. — Nach dieser zuerst v. Macquer 1766 vorgeschlagenen und in neuern Zeiten besonders von Bucholz und Henry verbesserten Methode, welche ebenfalls einen sehr reinen Brechweinstein liefert, wird 1 Theil Algaroth-Pulver (Antimonoxyd Chlorantimon, S. 410) mit 1 ⅓ fein gepulvertem reinem Weinstein gemengt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, gelinde gekocht bis aller Weinstein gelöst ist und im Uebrigen verfahren wie bei der Darstellung aus *Crocus metallorum.*

Eigenschaften. — Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen oder weifsen, glänzenden rhombischen Octaedern und rechtwinkligen Säulen, ohne Geruch und von widerlich metallischem Geschmak. Er röthet Lakmus schwach. Der Luft ausgesetzt beschlägt er sich an seiner Oberfläche ohne jedoch vollständig zu verwittern. Bei erhöhter Temperatur giebt er zuerst Wasser aus und zersetzt sich dann vollkommen. Der Brechweinstein löst sich in 14 — 15 Theilen kaltem und in etwas weniger als 2 Theilen kochendem Wasser. In Alkohol ist er unlöslich. — Die stärkern Mineralsäuren bringen in der Lösung des Brechweinsteins einen weifsen Niederschlag hervor, und zwar fällen Schwefelsäure und Salpetersäure basisch schwefelsaures oder salpetersaures Antimonoxyd, Salzsäure aber Antimonoxyd-Chlorantimon (Algaroth-Pulver). — Aetzkali und Natron schlagen aus der Brechweinstein-Lösung Antimonoxyd nieder; Kalkwasser fällt überdiefs noch weinsteinsauren Kalk. — Gerbestoff haltende Flüssigkeiten, zumal China-Dekokt, bilden in dieser Lösung ebenfalls einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag, von schmutziggelber Farbe, Verbindung von Gerbestoff mit Antimonoxyd. — Endlich läfst sich die Gegenwart des Brech-

weinsteins besonders noch durch folgende Reactionen erkennen: wäſsrige Hydrothionsäure färbt die etwas verdünnte Lösung desselben braunroth, setzt man aber noch eine kräftige Säure zu, oder reagirt man direct mit hydrothionsaurem Gas; so entsteht ein hell braunrother oder gelbrother Niederschlag, *Kermes* in feiner Zertheilung. Schwefelnatrium bildet einen dunkelbraunen Niederschlag *Kermes*, löslich in Ueberschuſs von Schwefelnatrium. Schwefelleber-Lösung fällt hell röthlichgelb, *Sulphur auratum*. Freie Weinsteinsäure bringt in der nicht zu verdünnten Auflösung des Brechweinsteins nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein hervor.

Bestandtheile. — Nach der wie es scheint genauesten Analyse von Wallquist enthält der Brechweinstein: 38,61 Weinsteinsäure, 42,99 Antimonoxyd, 13,26 Kali und 5,14 Wasser. — 2 Misch. Gew. Weinsteinsäure, 2 Misch. Gew. Antimonoxyd, 1 Misch. Gew. Kali und 2 Misch. Gew. Wasser. — Nimmt man an, was auch den Verwandtschafts-Gesetzen am besten entspricht, das 1 Misch. Gew. Kali sei mit 1 Misch. Gew. Weinsteinsäure verbunden, so bleibt noch 1 Misch. Gew. Weinsteinsäure auf 2 Misch. Gew. Antimonoxyd. Folglich wäre der Brechweinstein, abgesehen von seinem Wassergehalt, ein Doppelsalz bestehend aus einfach weinsteinsaurem Kali und halb weinsteinsaurem Antimonoxyd. Die schwach saure Reaction des Brechweinsteins läſst sich daraus erklären, daſs das Antimonoxyd nur eine sehr unkräftige Salzbasis ist, welche selbst gegen Alkalien als Säure auftritt. — Einige Chemiker sehen den Brechweinstein an als eine Verbindung von doppelt weinsteinsaurem Antimonoxyd mit Antimonoxyd-Kali. Hiernach würden sich die 2 Misch. Gew. Weinsteinsäure mit 1 Misch. Gew. Antimonoxyd verbinden, und das noch übrige 1 Misch. Gew. Antimonoxyd sich mit 1 Misch. Gew. Kali vereinigen. Ich glaube nicht, daſs diese Ansicht mit den Regeln der Verwandtschaft so gut übereinstimme, wie die Vorige. Es ist nicht wahrscheinlich, daſs die so kräftige Weinsteinsäure die stärkste Salzbasis, das Kali ganz verlasse, um mit dem so

schwach basischen Antimonoxyd noch überdiefs ein saures Salz zu bilden; zumal da man weifs, dafs selbst sehr starke Säuren dem einfach weinsteinsauren Kali nur die Hälfte seiner Basis entziehen und es in doppelt weinsteinsaures Kali verwandeln.

Anwendung. — Schon der Trivialname dieses Salzes sagt, dafs es ein Brechmittel sei und es wird als solches sehr häufig medizinisch angewandt. In kleinen, blofs Ekel erregenden, Dosen gebraucht man den Brechweinstein als gelindes Reizmittel der Verdauungsorgane und des Lymph-systems; endlich in ganz grofsen Gaben gegen chronische Lungenentzündungen und hartnäkige Rheumatismen; dann äufserlich in Salbenform als Aetzmittel um einen Hautreiz hervorzubringen.

Verunreinigungen. — Die gewöhnlichste Verunreinigung des Brechweinsteins ist die mit Weinstein. Bei der Lösung des unreinen Präparates in 15 Theilen kaltem Wasser bleibt der Weinstein gröfstentheils ungelöst zurük. Seine Gegenwart läfst sich mit Grund vermuthen, wenn, worauf Geiger zuerst aufmerksam machte, die Auflösung des Brechweinsteins durch wäfsrige Hydrothionsäure nicht blofs hell braunroth gefärbt, sondern gleich bei Zusatz des Reagens niedergeschlagen wird. — Enthält der Brechweinstein weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali, so ist er mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbt und zeigt die bekannten Eisen-Reactionen. — Der krystallisirte Brechweinstein ist nach Serullas nie mit Arsenik verunreinigt, was ich darum bemerke, weil viele andere Antimon-Präparate arsenikhaltig sind. — Die Verunreinigung des Brechweinsteins mit kleinen Quantitäten weinsteinsaurem Kalk, welcher bei der Auflösung zurük bleibt, ist ziemlich unbedeutend.

Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali.

Eisen-Weinstein. Stahlweinstein. — *Kali ferrato-tartaricum. Tartarus ferruginosus s. martiatus. Tartarus chalybeatus. Mars solubilis.*

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharmakopoe wird dieses von Angelus Sala im 17. Jahrhundert zuerst angeführte Doppelsalz auf folgende Weise gewonnen: Eine Lösung von 1½ Unzen dreifach Chloreisen in der nöthigen Menge Wasser wird solange mit Aetzkali-Lösung versetzt, als sich noch Eisenoxyd-Hydrat niederschlägt. Man wascht dieses sorgfältig aus, mengt es mit 1 Unze gepulvertem Weinstein und 8 Unzen destillirtem Wasser, kocht zuerst die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein und verdampft sie dann bei gelinder Wärme zur Konsistenz eines dünnen Extracts. Dieses wird nun wieder in 3 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und vorsichtig zur Trokne eingedampft. — Es läfst sich noch keine Theorie dieser Operation geben, weil man die Art, wie die Weinsteinsäure mit dem Kali und dem Eisenoxyd verbunden ist, noch nicht genau kennt. — Das Eindampfen zur Extracts-Dike und Wiederauflösen hat nur den Zwek den weinsteinsauren Kalk des Weinsteins abzuscheiden.

Eigenschaften. — Gelbbraune feste, nicht krystallinische Masse, von süfslichem und herbem Geschmak, alkalisch reagirend, löslich in 4 Theilen kaltem Wasser; Weingeist scheidet nach Ure aus dieser Lösung basisch weinsteinsaures Eisenoxyd ab; Alkalien fällen kein Eisenoxyd-Hydrat; Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure dagegen schlagen, nach Geiger, Eisenoxyd-Hydrat nieder, welches sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst.

Ueber die Zusammensetzung dieses Präparates hat man noch keine genauen Untersuchungen. Aus seiner alkalischen Reaction und der Eigenschaft, dafs Säuren Eisenoxyd-Hydrat fällen, läfst sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schliefsen das Salz enthalte eine Verbindung von Eisenoxyd mit Kali (eisensaures Kali). In welcher Verbindung aber dann die Weinsteinsäure noch zugegen sei mufs vor der Hand dahin gestellt bleiben.

Anwendung. — Man gebraucht das reine weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali nur selten innerlich als tonisches und zugleich

die Verdauung und das Lymphsystem gelinde reizendes Mittel. Häufiger wird es äufserlich angewandt, aber im unreinen Zustande in folgender Form, welche als eine Varietät des obigen Präparates betrachtet werden kann.

Eisenkugeln. Stahlkugeln. — *Globuli martiales. Globuli ferri tartarici.*

Zur Bereitung dieses Präparates wird 1 Theil Eisenfeile mit 3 — 4 Theilen rohem Weinstein gemengt und mit soviel Wasser angerüht, dafs eine breiartige Masse entsteht. Man setzt das Ganze der atmosphärischen Luft bei gelinder Wärme unter öfterm Umrühren und im Anfang der Operation unter Nachgiefsen von Wasser aus, bis sich eine zähe, dike, braunschwarze Masse gebildet hat. Aus dieser werden Kugeln von verschiedener Gröfse, doch am besten von ½ — 1 Unze, geformt. — Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs sich das metallische Eisen bei der Gegenwart von Wasser und freier Säure im Weinstein unter Wasserzerlegung und Abscheidung von Wasserstoffgas oxydirt, und dafs so zuerst weinsteinsaures Eisenoxydul-Kali entsteht. Dieses nimmt dann noch Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich dadurch grofsentheils in weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali; ein Antheil Eisenoxydul entgeht jedoch immer der Oxydation, so dafs das Präparat ein sog. Eisenoxyduloxyd-Salz bleibt. Aufser dieser Beimengung enthalten die Stahlkugeln, durch Wirkung des Gerbestoffs aus dem rohen Weinstein auf einen Antheil Eisenoxyd, Gerbestoff-Eisenoxyd, welches die Hauptursache ihrer dunkeln fast schwarzen Farbe ist. Dann sind den Stahlkugeln endlich noch die übrigen Bestandtheile des rohen Weinsteins beigemengt: Hefe, Farbstoff, weinsteinsaurer Kalk u. s. w. — Die Charactere dieses Präparates sind somit jene des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kalis und der übrigen vorhin angegebenen Beimengungen.

Man wendet die Stahlkugeln ziemlich häufig äufserlich an zur Bereitung von künstlichen Eisenbädern. Es ist aber gewifs empfehlenswerther, um das Eisen dem künstlichen Bade in derselben Verbindung zuzumischen, in welcher es

in den natürlichen Stahlwassern vorkömmt, also als saures kohlensaures Eisenoxydul, sich zu jenem Zwek der S. 454 beschriebenen Methode von Döbereiner zu bedienen.

Als Anhang zu den weinsteinsauren Salzen führe ich endlich noch ein Gemeng an, welches unter dem Namen Boraxweinstein in den Offizinen bekannt ist.

Boraxweinstein.

Auflöslicher Weinsteinrahm. — *Tartarus boraxatus. Cremor Tartari solubilis.*

Bereitung. — Die preufs. Pharmacopoe giebt zur Darstellung dieses Gemenges folgendes Verhältnifs der Bestandtheile: Man löst 1 Theil borsaures Natron (Borax) in 10 Theilen kochendem destillirtem Wasser auf, und versetzt die heifse Lösung mit 3 Theilen gereinigtem Weinstein, oder mit soviel, als sie aufzulösen vermag. Hierauf wird sie zur diken Syrups-Konsistenz verdunstet, dann mit 3 Theilen destillirtem Wasser gemischt, (zur Trennung des weinsteinsauren Kalks) filtrirt und vorsichtig zur Trokne eingedampft. — Sehr wahrscheinlich äufsern der Weinstein und der Borax bei dieser Operation folgende Wirkung aufeinander: Ein Antheil doppelt weinsteinsaures Kali wirkt zersetzend auf das borsaure Natron. Die freie Weinsteinsäure vereinigt sich mit dem Natron zu weinsteinsaurem Natron und dieses mit dem durch Zerlegung des Weinsteins gebildeten einfach weinsteinsauren Kali zu weinsteinsaurem Natron-Kali *(Tartarus natronatus)*; die Borsäure wird frei. Der zweite Antheil bisher unzersetzt gebliebenes doppelt weinsteinsaures Kali giebt nun seine freie Weinsteinsäure an die vorhin ausgeschiedene Borsäure ab, und bildet, nach den Versuchen von Soubeiran, eine Verbindung in welcher die schwache Borsäure die Stelleeiner Basis vertritt, weinsteinsaure Borsäure. Durch diese neue Zerlegung des Weinsteins wird dann wieder einfach weinsteinsaures Kali gebildet, welches entweder geradezu der Masse beigemengt bleibt, oderaber mit der weinsteinsauren Borsäure ein Doppelsalz erzeugt

Der Boraxweinstein wäre also hiernach ein Gemeng von weinsteinsaurem Natron-Kali *(Tartarus natronatus)* mit weinsteinsaurer Borsäure und einfach weinsteinsaurem Kali oder mit weinsteinsaurem Borsäure-Kali. Da Alkohol weder Weinsteinsäure noch Borsäure daraus auflöst, so ist diese letztere Annahme, dafs die weinsteinsaure Borsäure mit einfach weinsteinsaurem Kali zum Doppelsalz vereinigt sei, wohl die wahrscheinlichste.

Nach der Methode der französischen Pharmakopoe wird der Boraxweinstein nicht mit borsaurem Natron, sondern mit reiner Borsäure bereitet. Man mengt 3 Theile Borsäure mit 2 Theilen destillirtem Wasser und erhitzt das Gemeng bis zum gelinden Sieden. Man mischt hierauf zu der Flüssigkeit 21 Theile gepulverten gereinigten Weinstein in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren. Wenn alles gelöst ist wird die Masse zur Trokne eingedampft und der noch warme Rükstand fein gepulvert. — Es bedarf kaum der Bemerkung, dafs dieses Präparat nach der obigen Ansicht ein Gemeng oder eine Verbindung von weinsteinsaurer Borsäure mit einfach weinsteinsaurem Kali, dann mit noch unzersetztem überschüfsigem Weinstein sei.

Eigenschaften. — Der Boraxweinstein der preufs. Pharm. ist eine gelblich weifse, feste, nicht krystallinische Masse, von saurem und salzigem Geschmak. Er röthet Lakmus. An der Luft wird er zuerst feucht und klumpt sich zu einer gummiartigen Masse zusammen, dann zerfliefst er zu einem zähen diken Brei. Er löst sich in gleichen Theilen kaltem und in ½ Theil kochendem Wasser. In absolutem Alkohol ist er unlöslich. — Der Boraxweinstein der französischen Pharmakopoe zerfliefst nicht so schnell an der Luft, löst sich aber demungeachtet, wie schon die Bereitung zeigt, noch viel leichter in Wasser, als der in den deutschen Offizinen vorräthig gehaltene. — Die wahrscheinlichste Zusammensetzung beider Präparate ist schon bei ihrer Bereitung angegeben worden.

Anwendung. — Man gebraucht den Boraxweinstein ziemlich häufig als gelindes Abführmittel.

Weinsteinsäure: Scheele, Crells chem. Journ. II. 179. — Berzelius. Lehrb. übers. v. Wöhler, II. 567. u. Schweigg. Journ. XI. 301. — Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXV. 114. — H. Rose, Gilb. Annal. LXXIII. 74.

Einfach und doppelt weinsteinsaures Kali: Scheele, wie oben. — Lemery, Cours de Chymie. Paris 1675. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 30.

Weinsteinsaures Natron-Kali: Beckmanns Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. I. 556. u. 559. — Schultze, Gehlens neues Journ. d. Chem. IV. 210.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali: A. Minsicht, Thesaurus medico-chimicus. Hamb. 1631. — Macquer, Dictionaire de Chim. Paris 1766. — Bucholz, dessen Theorie und Praxis d. pharm. chem. Arbeiten. 2te Aufl. II. 184, 187 u. f. — Henry, Journ. de Chim. med. I. 521 u. II. 1. — Geoffroy, Memm. de l'acad. Paris. 1734. — Wallquist, Dissert. chem. de salibus nonnullis duplicib. ex acido tartarico, etc. Upsaliae 1822.

Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali: Ang. Sala, Tartarologia. Brem. 1620. — Geiger, Mag. f. Pharm. VII. 262. — Ure, Mag. f. Pharm. XXXI. 218.

Boraxweinstein: Lefevre, Memm. de l'acad. Paris 1735. — A. Vogel, Schweigg. Journ. XVIII. 189. — Soubeiran, Journ. de Pharm. X. 395.

Essigsäure.

Acidum aceticum.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — In dem Essig war diese Säure in den ältesten Zeiten bekannt, und daraus stellte schon der Araber Albukasis im 11ten und 12ten Jahrhundert eine reinere, wiewohl noch verdünnte, Essigsäure durch Destillation dar. Bei den Schriftstellern des 15ten Jahrhunderts kömmt zuerst die Bereitung der konzentrirteren Essigsäure durch trokne Destillation des essigsauren Kupferoxydes (des Grünspans) vor. Ihre Gewinnung im konzentrirten Zustand aus essigsaurem Bleioxyd durch Zersetzung mit Schwefelsäure lehrte Stahl 1723. Der Graf Lauraguais erhielt im Jahr 1759 die Essigsäure möglichst konzentrirt, in krystallinischen Nadeln und Lowitz gab 1793 eine zwekmäfsige Methode zur Bereitung dieser krys-

tallisirten Säure an. Endlich beschäftigten sich in den neuesten Zeiten mit Untersuchungen über ihre Bestandtheile vorzüglich Gay-Lussac, Thenard und Berzelius. — Man trifft die Essigsäure häufig in der Natur. Sie findet sich theils frei, theils als essigsaures Kali und essigsaurer Kalk in dem Safte vieler Pflanzen. — In grofser Menge bildet sich die Essigsäure bei der sauren Gährung geistiger, alkohollhaltiger Flüssigkeiten und bei der troknen Destillation der organischen Substanzen.

Bereitung. — Man kann drei Hauptmethoden zur Darstellung der Essigsäure unterscheiden, nemlich: durch Destillation des Essigs, durch Zersetzung essigsaurer Salze mit Schwefelsäure, und durch trokne Destillation des Holzes.

1) Destillation des Essigs. — Nach diesem Verfahren erhält man nur eine verdünnte Essigsäure, welche in den Offizinen durch die Benennung destillirter Essig, *Acetum destillatum*, unterschieden wird. — Zur Gewinnung desselben wird guter Essig in Glasretorten oder im Grofsen in kupfernen stark verzinnten Destillirblasen mit gläsernen Vorlagen versehen zum gelinden Sieden erhitzt. Die zuerst übergehende Flüssigkeit ist eine sehr wäfsrige Essigsäure, welche weggegossen wird. Ist diefs geschehen, so setzt man die Destillation solange fort, bis der Rükstand in dem Gefäfse eine dikliche Konsistenz angenommen hat. Nun mufs die Operation unterbrochen werden, obwohl die rükständige Masse noch viel Essigsäure enthält, weil sonst eine Zersetzung der neutralen organischen Stoffe des Essigs erfolgen und dadurch die übergegangene Essigsäure mit brenzligem Oel verunreinigt würde. Wenn die Operation in verzinntenkupfernen Gefäfsen vorgenommen wurde, so hat die Essigsäure gewöhnlich etwas Zinn, als essigsaures Zinnoxydul, aufgelöst und ist dadurch schwach trüb, opalisirend geworden. Diese Beimischung ist nicht nachtheilig, denn das Zinnoxydul nimmt bald Sauerstoff aus der Luft auf und setzt sich dann als Zinnoxyd zu Boden. — Drei Unzen des sog. destillirten Essigs müssen eine Drachme reines troknes

kohlensaures Kali zu neutralisiren im Stande sein. — Man hat vorgeschlagen diese verdünnte Essigsäure, um sie konzentrirter zu erhalten, der Frostkälte auszusetzen, wodurch ein Theil Wasser herausgefriert und somit die flüssig gebliebene Essigsäure stärker wird. Allein dieses Verfahren ist nicht ökonomisch, denn man erleidet dabei einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Essigsäure, welche von dem Eis zurükgehalten wird, also mit dem Wasser gefriert. — Durch Destillation über Chlorcalcium läfst sich der destillirte Essig nicht entwässern, denn die Essigsäure treibt unter Wasserzerlegung aus dem Chlorcalcium, nach dem Gesetz der chemischen Masse, Salzsäure aus, welche mit der Essigsäure überdestillirt, folglich dieselbe verunreinigt; überdiefs bleibt noch ein Theil Essigsäure als essigsaurer Kalk zurük. Will man daher eine konzentrirte Essigsäure haben, so bedient man sich am besten statt dieses ersten Verfahrens einer der folgenden Methoden.

2) Zersetzung essigsaurer Salze durch Schwefelsäure. — Diese Bereitungsart liefert eine reine und je nach den Modificationen, denen sie unterliegt, mehr oder weniger konzentrirte Essigsäure. Die wichtigsten dieser Modificationen sind folgende:

a) Bereitung des konzentrirten Essigs, *Acetum concentratum*, der Offizinen. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. stellt man zuerst essigsaures Kali dar durch Neutralisirung von 16 Unzen reinem kohlensaurem Kali mit der nöthigen Menge destillirtem Essig. Die Flüssigkeit wird auf 36 Unzen eingedampft, und in einer tubulirten Retorte mit 2 Unzen fein gepulvertem Braunstein, und 12 Unzen gemeiner Schwefelsäure gemengt, die vorher mit 8 Unzen Wasser verdünnt worden ist. Man destillirt bis zur Trokne. Wenn die übergegangene Essigsäure schweflige Säure oder Schwefelsäure enthält, so mufs sie über etwas Braunstein mit Zusatz von essigsaurem Kali rectificirt werden. — Von der Theorie dieser Operation ist nur der Zwek des Braunstein-Zusatzes zu erklären nöthig, denn es ist von

selbst deutlich, dafs die Essigsäure dadurch frei wird, dafs die Schwefelsäure sich mit dem Kali des essigsauren Kalis vereinigt. Der Zusatz von Braunstein soll die Verunreinigung mit schwefliger Säure verhindern. Hat sich diese durch zersetzende Wirkung eines Antheils von Schwefelsäure auf die Essigsäure gebildet, so tritt der Braunstein Sauerstoff an die schweflige Säure ab und verwandelt sie dadurch in Schwefelsäure. — Die nach dieser Methode erhaltene Essigsäure ist noch mit Wasser verdünnt, aber demungeachtet so konzentrirt, dafs sie als reine Essigsäure zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken brauchbar ist. Vier Theile dieses *Acetum concentratum* müssen einen Theil reines trok-nes kohlensaures Kali zu neutralisiren fähig sein.

Statt des essigsauren Kalis kann man zur Gewinnung einer konzentrirten Essigsäure, ökonomisch vortheilhafter, essigsaures Bleioxyd (Bleizuker) anwenden. Man destillirt dieses Salz mit ungefähr $\frac{3}{10}$ seines Gewichts englischer Schwefelsäure, die man mit 2 Theilen Wasser verdünnen kann und mit Zusatz von etwas Braunstein bei sehr gelinder Wärme. Um das Aufspritzen der Masse und dadurch die Verunreinigung der Essigsäure mit Blei zu verhindern ist es am zwekmäfsigsten die Operation in einem langhalsigen Kolben mit Helm vorzunehmen. Die Säure mufs auf Bleigehalt und schweflige Säure geprüft und wenn es nöthig ist wie vorhin rectificirt werden. — Die preufs. Pharmakopoe hat diese Methode ohne Zweifel darum nicht aufgenommen, damit man sicher sei immer eine bleifreie Essigsäure in den Offizinen zu finden.

b) Darstellung der vollkommen konzentrirten Essigsäure. — Man bereitet zuerst möglichst wasserfreies essigsaures Bleioxyd dadurch, dafs man das gewöhnliche krystallisirte Salz längere Zeit der Luft bei einer Temp. von ungefähr 40° unter öfterem Umrühren aussetzt, bis es in einen weifsen Staub zerfallen ist. Schneller erfolgt die Entwässerung, wenn man das essigsaure Bleioxyd unter die Luftpumpe bringen kann, neben ein Gefäfs mit Schwefelsäure

oder Chlorcalcium, welche das verdampfte Wasser anziehen und dadurch die Verwitterung beschleunigen. Ein Theil des verwitterten Salzes wir nur mit $1/3$ konzentrirter englischer Schwefelsäure oder mit $1\frac{1}{2}$ — 2 Theilen geschmolzenem doppelt schwefelsaurem Kali gemengt und sehr vorsichtig bei gelinder Wärme destillirt. Bedient man sich des sauren schwefelsauren Kalis, so darf das essigsaure Bleioxyd nicht vollständig entwässert sein, weil sonst ein Antheil der frei gewordenen Essigsäure nach Berzelius sich zersetzt und brenzligen Essiggeist (ein weiter unten zu betrachtendes Zerlegungs-Produkt essigsaurer Salze) liefert, welcher die Säure verunreinigt. — Die erhaltene Essigsäure wird zur Entfernung der schwefligen Säure über eine kleine Quantität fein gepulverten Braunstein abdestillirt. Setzt man diese Säure einer Temp. von + 5 bis 0° aus, so liefert sie Krystalle. — Die möglichst konzentrirte Essigsäure führte ehemals den Namen Radikal-Essig, *Acetum radicale*.

Eine andere Vorschrift die ganz konzentrirte Essigsäure darzustellen, die man noch häufig angegeben findet, besteht darin essigsaures Kupferoxyd (Grünspan) der troknen Destillation zu unterwerfen. Die so gewonnene Essigsäure wurde früher Grünspan-Geist, *Spiritus Aeruginis*, genannt. Sie ist nicht vollkommen rein, sondern mit brenzligem Essiggeist gemengt.

3) Bereitung der Essigsäure im Grofsen, aus dem sog. Holzessig. — Da diese Bereitung der Essigsäure keine pharmaceutische Operation ist, so mufs ich mich darauf beschränken sie nur in ihren Grundzügen zu beschreiben. Wenn die Verkohlung des Holzes statt wie gewöhnlich in offenen Meilern, in bedekten oder verschlossenen vorgenommen wird, so lassen sich die flüssigen Produkte der Zersetzung in der Wärme leicht in Kanälen verdichten und in hölzernen Zübern wieder aufsammeln. Diese flüssigen Produkte sind dieselben wie jene der troknen Destillation stikstofffreier organischer Substanzen, also: Wasser, Essigsäure, brenzliges Oel und Brenzharz, dann noch ein beson-

derer ätherisch-öliger Stoff der Holzessiggeist. — Man befreit zuerst diese Flüssigkeit mechanisch von dem gröfsten Theil des brenzligen Oels und des Brenzharzes; in diesem Zustande ist sie der rohe Holzessig des Handels, eine sehr verdünnte von aufgelöstem Oel und Harz braun gefärbte und sehr widerlich riechende Essigsäure. Nach der Methode von MOLLERAT trennt man diese fremden Stoffe und konzentrirt zugleich die Säure auf folgende Weise: Der Holzessig wird zuerst nochmals destillirt; die übergegangene Essigsäure enthält zwar noch das brenzlige Oel und den Holzessiggeist, aber nur wenig Harz. Man versetzt sie nun solange mit gepulvertem kohlensaurem Kalk als noch Aufbrausen erfolgt. Bei dieser Entwiklung von Kohlensäure sammelt sich eine beträchtliche Menge brenzliges Oel und auch etwas Brenzharz in dem Schaum der Flüssigkeit und kann mechanisch getrennt werden. Die erhaltene Lösung von essigsaurem Kalk wird zum Sieden erhitzt und mit schwefelsaurem Natron versetzt. Es bildet sich essigsaures Natron, das gelöst bleibt und schwefelsaurer Kalk, welcher sich allmälig ablagert und neue Quantitäten Oel und Harz zu Boden reifst. Die Lösung des essigsauren Natrons wird abgegossen, eingedampft und krystallisirt. Die Krystalle sind braunschwarz gefärbt, also noch sehr unrein. Man schmilzt sie vorsichtig, wobei sich das brenzlige Oel und der Holzessiggeist verflüchtigen, löst sie neuerdings in Wasser auf und krystallisirt sie abermals. Nach dieser zweiten Krystallisation hat man gehörig reines essigsaures Natron. Aus diesem wird endlich die reine Essigsäure gewonnen, durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure, welche mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt wurde. Das als Nebenprodukt erhaltene schwefelsaure Natron verwendet man zu neuen Reinigungen des Holzessigs.

Eigenschaften. — Die konzentrirte reine Essigsäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich saurem, stechendem Geruch und sehr saurem, scharfem Geschmak. Sie röthet Lakmus stark. Ihr spez. Gew. beträgt nach MOLLERAT 1,063

und sie siedet in diesem konzentrirtesten Zustande etwas unter 100°. Beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch eine glühende Porzellan-Röhre zersetzt sie sich in Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, brenzliges Oel und Kohle; brenzligen Essiggeist bildet sie hiebei nicht. Wird die vollkommen konzentrirte Essigsäure einer Temperatur von + 4 bis 5° ausgesetzt, so gesteht sie zu einer festen krystallinischen Masse, ja sie kann nach Lowitz, wenn man sie in offenen Gefäfsen umrüttelt schon bei + 12° krystallisiren. — Der atmosphärischen Luft ausgesetzt verflüchtigt sich die konzentrirte Essigsäure zum Theil und zieht zugleich Wasser an. Sie mufs daher in sorgfältig verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Durch Erhitzen an der Luft und Annäherung eines flammenden Körpers läfst sie sich mit blauer Flamme verbrennen. — In Wasser löst sich die Essigsäure in jedem Verhältnisse auf. Mollerat beobachtete, dafs bei der Verdünnung der Essigsäure bis auf einen gewissen Punkt ihr spez. Gew. zunehme, so dafs also eine wäfsrige Essigsäure, bei bestimmten Verdünnungs-Graden, ein gröfseres spez. Gew. hat, als die konzentrirteste. Sie verdichtet sich daher bei ihrer Verbindung mit Wasser und darum läfst sich ihre Konzentration nicht durch das spez. Gew. ausmitteln, sondern nur durch ihre Sättigungs-Capacität, d. h. durch die Eigenschaft eine bestimmte Menge einer Base zu neutralisiren. Das gröfste spez. Gew. der wäfsrigen Essigsäure ist 1,0791 und bei dieser Konzentration enthält sie aufser dem Wasser, welches schon in der krystallisirten Essigsäure chemisch gebunden ist, noch weiter 29,6 Prozente. — Die verdünnte Säure siedet erst über 100°. — Auch in Alkohol und Aether löst sich die Essigsäure leicht auf.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Berzelius enthält die wasserfreie Essigsäure, wie sie sich im troknen essigsauren Bleioxyd findet: 47,16 Kohlenstoff, 46,99 Sauerstoff, 5,85 Wasserstoff. — 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 6 Misch. Gew. Wasserstoff. — Die Essigsäure ist in ihrem isolirten Zustande immer Hy-

drat, und zwar enthält die konzentrirteste krystallisirte Essigsäure nach Berzelius: 85,2 wasserfreie Säure, 14,8 Wasser. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Die Essigsäure wird im verdünnten Zustande nicht selten als gelindes Reizmittel der Verdauungs-Organe, besonders gegen gastrische und sog. Faulfieber, dann (unter gewissen Einschränkungen) gegen Vergiftungen mit narkotischen Giften innerlich gebraucht. Aeufserlich wendet man sie zu reizenden Umschlägen und Klystieren an, dann konzentrirt, als Riechmittel gegen Krämpfe, Ohnmachten und Scheintod. Zu diesem letzteren Zweke befeuchtet man gewöhnlich gestofsenes schwefelsaures Kali mit ganz konzentrirter Essigsäure und erreicht dadurch den Vortheil, dafs die Säure, welche von dem Salze blofs mechanisch absorbirt wurde, einen stärkern Geruch verbreitet, weil eine gröfsere Oberfläche derselben der Luft ausgesetzt und ihre Verdunstung dadurch beschleuniget wird. Aufserdem kann der Arzt dieses feste Gemisch in Riechfläschchen bequem und ohne die Uebelstände eines flüssigen Riechmittels bei sich führen. — In der Pharmacie wird die Essigsäure zur Darstellung der essigsauren Salze angewendet.

Verunreinigungen. — Die erwähnenswerthen Beimengungen der Essigsäure sind aufser zu viel Wasser, dessen Gegenwart durch die schon angegebene Prüfung der Sättigungs-Capacität der Säure ausgemittelt wird, schweflige Säure, Schwefelsäure und Metalle, diese letzteren von der Bereitung in schlecht verzinnten kupfernen Gefäfsen. Die Reactionen auf diese Verunreinigungen sind bekannt. Sollte die Essigsäure brenzliges Oel in bemerkenswerther Quantität enthalten, so würde sich dieses durch Geruch und Geschmak zu erkennen geben.

Bevor wir zu den essigsauren Salzen übergehen, mufs ich noch von der Essigsäure in dem Zustande sprechen, wie sie im Essig vorkömmt, da auch diese Flüssigkeit offizinell ist.

E s s i g.

Bereitung. Essig-Gährung. — Der Essig ist eine sehr verdünnte wäfsrige Essigsäure, welcher noch, von der Bereitung her, verschiedene theils organische, theils unorganische Stoffe beigemengt sind. Man erhält den Essig durch einen Prozefs, welcher die Essig-Gährung oder saure Gährung genannt wird. Die Substanz, aus welcher sich die Essigsäure hiebei erzeugt ist der Alkohol (der Weingeist). Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist mehreren Bedingungen unterworfen, welche wir genau kennen müssen um eine klare Ansicht über den Vorgang der Essiggährung zu erhalten. Vor allem ist es nöthig, dafs eine Substanz zugegen sei, welche die Gährung einleite oder hervorrufe. Sehr gut eignet sich hiezu die Hefe, aber aufser dieser können noch sehr viele andere organische Stoffe als Gährungsmittel, Fermente, wirken, so z. B. Kleber, viele stikstoffhaltige thierische Substanzen, Traubenblätter, Weintrester, schon gebildeter Essig selbst u. s. w. Auch eine unorganische Substanz, das als schwarzes Pulver fein zertheilte metallische Platin, das Platin-Schwarz, ruft nach den Beobachtungen von Döbereiner die saure Gährung des Alkohols sehr kräftig hervor. Die Essiggährung erfolgt ferner nur bei Gegenwart von atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Endlich ist zu diesem Prozefse eine bestimmte Temperatur nothwendig; nahe dem Gefrierpunkt tritt die Essiggährung nicht ein; die geeignetste Temperatur dazu ist die von 20 — 30° C. Ein verdünnter Weingeist geht leichter, unter den obigen Bedingungen, in saure Gährung über als ein sehr konzentrirter. — Wenn alle diese Agentien auf den Alkohol einwirken, so erfolgt die Essig-Gährung mit gröfserer oder geringerer Raschheit und der Alkohol zersetzt sich unter Absorbtion von Sauerstoff aus der Luft vollständig in Essigsäure und Wasser.

Um die Theorie dieses Gährungs-Prozesses geben zu können müssen wir vor allem die Bestandtheile des Alkohols

und der Essigsäure zur Vergleichung neben einander stellen. Der Weingeist enthält 2 Misch. Gew. Kohlenstoff, 1 Misch. Gew. Sauerstoff und 6 Misch. Gew. Wasserstoff; die Essigsäure: 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 6 Misch. Gew. Wasserstoff. — Nach den Berechnungen von Döbereiner und Berzelius läfst sich nun die Umbildung des Alkohols in Essigsäure auf folgende Art erklären: Der Alkohol theilt sich in zwei gleiche Theile; ein Antheil Alkohol nimmt Sauerstoff aus der Luft auf, ein zweiter Antheil bleibt unzerlegt. Jener erste Antheil Alkohol giebt alle seine 6 Misch. Gew. Wasserstoff an den Sauerstoff der Luft ab, wodurch Wasser entsteht. Die von dem zersetzten Alkohol zurükgebliebenen 2 Misch. Gew. Kohlenstoff und 1 Misch. Gew. Sauerstoff vereinigen sich nun mit dem unzerlegt gebliebenen zweiten Antheil Alkohol, dadurch entsteht eine Verbindung von 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 2 Misch. Gew. Sauerstoff und 6 Misch. Gew. Wasserstoff. Es fehlt also nur noch 1 Misch. Gew. Sauerstoff um die Zusammensetzung der Essigsäure vollständig zu machen, und dieser Sauerstoff wird aus der Luft absorbirt. — Nach Saussure sollte sich bei der Essiggährung auch kohlensaures Gas entwikeln; diefs ist jedoch nach Döbereiner bei der Essigsäure-Bildung aus reinem Alkohol nicht der Fall, und wenn jenes Gas bei der gewöhnlichen Essig-Bereitung frei wird, so erzeugt es sich dadurch, dafs neben der Essiggährung noch die Weingährung statt findet, oder dafs die schon gebildete Essigsäure oder andere Bestandtheile des Essigs weiter zerlegt wurden, in faule Gährung übergiengen. — Obwohl sich die Essigsäure gewöhnlich und in gröfster Menge durch Zersetzung des Alkohols erzeugt, so kennt man doch auch mehrere Fälle von Bildung derselben ohne Gegenwart von Alkohol. Ich erwähne nur die Fäulnifs organischer Stoffe, das Sauerwerden gummihaltiger, schleimiger Flüssigkeiten und die bekannte Bereitung des Sauerkrauts.

Die Darstellung des Essigs zu technischen und medizinischen Zweken geschieht dadurch, dafs man Brandtwein-Arten,

oder Wein, Bier, Obstwein oder Honig in saure Gährung versetzt. Je reicher die gährende Flüssigkeit an Alkohol ist einen desto stärkeren Essig liefert sie. Der beste Essig wird bekanntlich aus dem Wein gewonnen. Man bringt, um den Weinessig *(Acetum vini)* zu bereiten, Wein in nicht zu geräumige Gefäfse, kleine Fäfschen, Glasflaschen mit etwas weiter Mündung, Töpfe von Steingut u. d. gl., welche man ungefähr zu 3/4 Theilen anfüllt, bedekt die Oeffnung der Gefäfse nur leicht, setzt der Flüssigkeit als Gährungsmittel warmen Essig, Hefe, oder Sauerteig zu und stellt sie in eine angemessene mittlere Temperatur. Damit der Gährungsprozefs, welcher bei dem gewöhnlichen Verfahren und bei mäfsig grofsen Quantitäten der geistigen Flüssigkeit meistens ein Paar Wochen dauert, beschleunigt werde, ist die Hauptsache die Berührung, die Absorbtion der atmosphärischen Luft möglichst zu vermehren. Diesen Zwek erreicht man, wenn auch nur unvollkommen, schon dadurch, dafs die geistige Flüssigkeit in mehrere kleine Gefäfse vertheilt wird. Die Mündung derselben mufs jedoch nicht zu weit sein, denn obwohl diese die Aufnahme des Sauerstoffs befördert, so erleichtert sie auch sehr die Verdunstung, wodurch sich zuviel Essigsäure verflüchtigt. Das Platinschwarz hat in besonders hohem Grade die Eigenschaft die atmosphärische Luft zu absorbiren und zu verdichten, dadurch bringt es den Sauerstoff in innige Berührung mit dem Alkohol und beschleunigt darum seine Verwandlung in Essigsäure ungegemein. Durch die möglichst vergröfserte Berührung der Luft ist man in den neuesten Zeiten in Deutschland dahin gelangt den Prozefs der sauren Gährung so sehr zu beschleunigen, dafs man jetzt in 2 — 3 Tagen einen starken Essig bereiten kann. Das Verfahren hiezu, welches früher geheim gehalten wurde, beschreibt Döbereiner in der von ihm besorgten dritten Auflage von Bucholz's Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten. Leipzig und Basel, bei H. A. Rottmann 1831. S. 446. Da dieser Gegenstand für Pharmacie nicht unbedeutendes Interesse hat, so will

ich die Beschreibung von Döbereiner hier wörtlich anführen: „Man filtrirt die Flüssigkeit, (welche den Essig liefern soll: Wein, verdünnter Brandtwein, gegohrne Bierwürze u. s. w.) durch einen aus einem Fafsdekel verfertigten hölzernen Seiger, dessen Löcher mit 1 bis 1 ½ Zoll langen Fäden von recht capillarer Beschaffenheit ausgefüllt sind, damit sie in die kleinsten Tropfen zertheilt werde, und läfst sie über in Fässer eingeschlossene buchene Hobelspäne fliefsen. Die Fässer sind in ihrer mittlern Hälfte mit Hobelspänen, die mit Essig getränkt sind, gefüllt und an den Seiten mit Löchern versehen, durch welche die zur Oxydation der Flüssigkeit erforderliche Luft einströmt. Im obern Theile eines jeden Fasses ist ein hölzerner Seiger befestigt, und dieser mit einigen an beiden Enden offenen Glasröhren versehen, durch welche die entsauerstoffte Luft entweicht. Die Hobelspäne ruhen auf einem durchlöcherten Boden, durch welchen die Flüssigkeit in Tropfen in den untern leeren Theil des Fasses hinabfällt, von wo dieselbe immer wieder abgelassen und auf den Seiger zurükgebracht wird. Man setzt dieses Filtriren der Flüssigkeit solange fort, bis sie keinen Sauerstoff mehr absorbirt: das Ende des Oxydations-Prozesses wird durch das Sinken der Temperatur des innern Fafsraumes und dieses durch das Fallen der Quecksilbersäule eines Thermometers dessen Kugel in den mittlern Raum des Fasses eingesenkt ist, angezeigt. Der auf diese Art bereitete Essig ist zwar reich an Säure, wenn die Flüssigkeit, welche dem Prozefs der Säuerung unterworfen worden, reich an Alkohol war, schmekt aber matt und mufs, wenn er zum häuslichen Gebrauch bestimmt ist, durch Vermischen mit etwas Branntwein oder Essigäther und nachheriges Lagern gefrischt werden.“ — (S. ferner hierüber Dinglers polytechn. Journ. XXXIX. 317.)

Die Gewinnung der übrigen Essig-Arten kömmt im Wesentlichen mit der Bereitung des Weinessigs überein. Es ist hier nicht der Ort ausführliche Vorschriften über Essigfabrikation zu geben. Ich beschränke mich daher auf das oben Angeführte, und bemerke nur noch, dafs man sehr

einfach und wohlfeil einen guten Essig erhalten kann, indem man starken gemeinen Branntwein, aus Trestern, Hefe, Korn oder Kartoffeln, mit 6 — 9 Theilen Wasser verdünnt und nach der von Döbereiner beschriebenen Methode behandelt, oder in Fäfschen, die mit loker aufgeschichteten Weintrestern ungefähr zur Hälfte gefüllt sind, in Gährung versetzt.

Eigenschaften. — Ein guter klarer Essig, abgesehen von seinen bekannten physischen Eigenschaften, läfst sich, wenn er vor Luftzutritt geschüzt und an einem kühlen Orte aufbewahrt wird, lange Zeit in guter Beschaffenheit erhalten ohne in faule Gährung überzugehen. Ist er aber trübe und setzt man ihn anhaltend der Luft aus; so nimmt er einen matten Geschmak an, verliert allmälig seinen Gehalt an Essigsäure, setzt einen häutigen gallertartigen, noch nicht genauer untersuchten, Bodensatz, die Essigmutter ab, während sich Infusorien, die Essigälchen *(Vibrio aceti)*, bilden. Man unterbricht diese Zersetzung dadurch, dafs man den Essig ein Paar Minuten lang aufkochen läfst und dann durch Filtriren klärt. — Die Stärke des Essigs, sein Gehalt an reiner Essigsäure, kann nicht durch den Areometer oder das spez. Gew. bestimmt werden, weil ihm noch verschiedene Nebenbestandtheile beigemengt sind, welche das Gewicht der Flüssigkeit sehr verändern können. Das einzig zwekmäfsige Mittel ist auch hier, wie bei der Prüfung der Essigsäure, die Untersuchung der Sättigungs-Capacität. Zwei Unzen eines guten käuflichen Essigs müssen eine Drachme troknes reines kohlensaures Kali vollständig neutralisiren. Die übrigen Bestandtheile des Essigs, aufser der Essigsäure und dem Wasser sind: extractiver Farbstoff, Gummi, nicht selten Gerbestoff und im Weinessig etwas Essignaphta, dann verschiedene Salze aus den Materialien woraus der Essig bereitet wurde; namentlich enthält der Weinessig die Salze, welche wir beim Weine werden kennen lernen.

Die medizinische Anwendung des Essigs ist im Wesentlichen dieselbe, wie jene der reinen Essigsäure.

Verfälschungen. — Man trifft den Essig bisweilen im Handel mit fremden, öfters der Gesundheit nachtheiligen, Beimischungen versezt an, die ihm einen mehr sauren Geschmak oder eine gröſsere Schärfe, also eine scheinbar bedeutendere Conzentration geben sollen. Diese Verfälschungen sind folgende: Mit Schwefelsäure. Eine nur schwache auch in Salzsäure unlösliche Trübung mit salpetersaurem Baryt beweist die Gegenwart von freier Schwefelsäure im Essig noch nicht, weil er gewöhnlich schwefelsaure Salze enthält. Eine starke Reaction auf Schwefelsäure läſst aber mit Wahrscheinlichkeit eine Verfälschung vermuthen. Gewiſsheit erhält man dadurch, daſs man den Essig vorsichtig der Destillation bis zur Extracts-Dike unterwirft, wobei die Schwefelsäure zum Theil als schweflige Säure übergeht, die schwefelsauren Salze dagegen zurükbleiben, und daſs das Destillat nun die bekannte Reaction mit salpetersaurem Baryt zeigt. — Die Verfälschung mit Salzsäure wird auf ähnliche Art untersucht. Eine unmittelbare Trübung mit salpetersaurem Silber beweist nichts, weil der Essig Chlor-Kalium enthält und schon seine organischen Bestandtheile eine Reaction auf das Silbersalz ausüben können. Die Destillation hebt auch hier den Zweifel, sofern eine ziemlich beträchtliche Menge Salzsäure überdestillirt; eine geringe Spur derselben könnte jedoch auch dadurch gebildet worden sein, daſs die Essigsäure auf das Chlorkalium des Essigs zersetzend wirkte. — Um eine allenfallsige Verfälschung mit Salpetersäure zu erkennen untersucht man zuerst den Essig mit den S. 154 angeführten Reagentien, und wenn diese kein sicheres Resultat geben, destillirt man ihn, neutralisirt das Destillat mit Kali und prüft es dann nach der S. 305 angegebenen Reaction auf salpetersaure Salze. — Zur Untersuchung des Essig auf die Gegenwart von freien Mineralsäuren hat auch Kühn ein Verfahren bekannt gemacht, das sehr einfach ist und alle Empfehlung verdient. Es beruht darauf, daſs die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bei groſser Verdünnung noch eine

Trübung in der Lösung des Brechweinsteins hervorbringen, ihre Salze dagegen und die Chlormetalle auch bei ziemlicher Concentration keinen Niederschlag bewirken. Wird also der Essig nach einiger Zeit durch Brechweinstein-Lösung getrübt, so hat man Grund seine Verfälschung mit einer der genannten Mineralsäuren anzunehmen. Diese Prüfung wird nur dann kein sicheres Resultat liefern, wenn der Essig gerbestoffhaltig, z. B. aus rothem Wein bereitet ist. — Eine andere Verfälschung des Essigs ist die mit scharfen Pflanzenstoffen, namentlich mit Pfeffer, spanischem Pfeffer, ächtem oder wildem Bertram *(Radix Pyrethri* und *Ptarmicæ)*, mit Seidelbastrinde u. s. w. Diese scharfen Stoffe enthalten gewöhnlich einen nicht flüchtigen Hauptbestandtheil, ein scharfes Harz. Dampft man daher den Essig zur diklichen Consistenz ein, so verflüchtigt sich dabei die Essigsäure und der Rückstand hat einen sehr scharfen, brennenden Geschmak. Sollte die Verfälschung mit einem Pflanzentheil geschehen sein, der einen flüchtigen scharfen Stoff, ätherisches Oel oder Kampher enthält, z. B. mit Senf, Aronswurzeln, Anemonen, Clematis u. s. w., so wird ein solcher Essig nach der sorgfältigen Neutralisirung mit Kali ein starkes Brennen auf den Lippen hervorbringen. — Eine zufällige Verunreinigung des Essigs mit Kupfer, z. B. von messingenen Hahnen an Essigfäſschen, läſst sich sogleich durch die bekannte Reaction auf Kupfersalze ausmitteln.

Essigsaure Salze.

Die neutralen essigsauren Salze lösen sich ohne Ausnahme in Wasser auf. Ihre Gegenwart wird besonders durch folgendes Verhalten erkannt: Mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kleesäure entwickeln sie Essigsäure, welche sich schon durch ihren bekannten Geruch unterscheiden läſst. Bei der troknen Destillation liefern sie auſser den gewöhnlichen Produkten noch eine eigenthümliche ätherisch-ölige Substanz den brenzligen Essiggeist. — Man erhält

diesen Körper durch Rektification des flüssigen Destillationsproduktes über Kali oder Kalk. — Der brenzlige Essiggeist bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch und beifsendem Geschmak, spez. leichter als Wasser, leicht brennbar, sehr flüchtig, löslich in Wasser und Alkohol. Er ist bis jetzt nicht offizinell.

Essigsaures Ammoniak.

Ammonium aceticum. — Im verdünnten offizinellen Zustande: *Liquor ammonii acetici. Spiritus Mindereri.*

Bereitung. — Die Vorschriften zur Darstellung dieses, zuerst von Bœrhave beschriebenen und später besonders von Minderer empfohlenen Präparates, weichen in den verschiedenen Pharmakopœen sehr von einander ab, so dafs man es von sehr ungleichförmiger Konzentration in den Offizinen antrifft. Ich beschränke mich darauf das Verfahren der preufs. Pharm. anzuführen: Konzentrirtes wäfsriges Aetzammoniak *(Liquor ammonii caustici)* wird solange mit reinem konzentrirtem Essig, welcher nach der ersten Modification der oben S. 597 beschriebenen zweiten Methode zur Darstellung der Essigsäure bereitet wurde, versetzt bis die Flüssigkeit vollkommen neutral ist. Man bewahrt das Präparat in diesem Zustande, also flüssig, auf.

Eigenschaften. — Wasserhelle Flüssigkeit, ohne Geruch, von stechendem Geschmak. Das spez. Gew. des wässerigen essigsauren Ammoniaks der preufs. Pharm. beträgt 1,03 — 1,04. Es reagirt, weder auf Lakmus noch auf Kurkuma. Durch längeres Aufbewahren zersetzt sich seine Essigsäure, das Salz schimmelt und enthält nun kohlensaures Ammoniak. Bei der Erhitzung des essigsauren Ammoniaks verflüchtigt es sich zum Theil, theils zerfällt es unter Verbreitung eines besondern Geruchs in Ammoniak, welches sich entwickelt und in saures essigsaures Ammoniak, das man aus der Flüssigkeit krystallisirt erhalten kann. — Ohne Zweifel enthält dieses Salz im reinen Zustande 1 Misch. Gew. Essigsäure, 2 Misch. Gew. Ammoniak, analog den übrigen neutralen Ammoniak-Salzen mit Sauerstoff-Säuren.

Anwendung. — Man gebraucht das essigsaure Ammoniak sehr häufig in der Medizin als Reizmittel der Hautnerven, als sog. schweifstreibendes Mittel.

Bei der Prüfung dieses Präparates auf allenfallsige Verunreinigungen hat man besonders zu untersuchen: ob es gehörig neutral sei; ob es das oben angegebene spez. Gew. besitze; ferner, ob es nicht durch eine schlecht bereitete Essigsäure mit essigsaurem Kupferoxyd verunreinigt worden sei; endlich, ob es nicht, ebenfalls durch eine unreine Essigsäure, schwefelsaures Ammoniak enthalte.

Essigsaures Kali.

Blättererde. Geblätterte Weinsteinerde. — *Kali aceticum. Terra foliata Tartari.*

Bereitung. — Eine beliebige Menge reines kohlensaures Kali wird solange mit konzentrirtem Essig der Offizinen oder mit reiner Holzessigsäure (die sich um ein vollkommen weifses Salz zu erhalten besser zu dieser Operation eignen als der destillirte Essig), versetzt bis kein Aufbrausen mehr statt findet und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Man dampft sie hierauf bei gelinder Wärme zur Trokne ein, oder aber, wenn man das Salz krystallisirt erhalten will, zur Honigdike, und stellt die Masse ruhig in die Kälte hin.

Eigenschaften. — Weifses Pulver, oder krystallinische Blättchen, ohne Geruch, von eigenthümlich stechend salzigem Geschmak, sehr zerfliefslich an der Luft, sehr leicht löslich in Wasser und zwar nach Osann bei 13,9° in 0,437 und bei 62° in 0,203. In dieser Lösung zersetzt sich das essigsaure Kali unter Schimmeln und Bildung von kohlensaurem Kali. Der *Liquor Kali acetici* der preufs. Pharm., Lösung von 1 Theil dieses Salzes in 2 Theilen destillirtem Wasser, darf daher nicht zulange vorräthig gehalten werden. Das essigsaure Kali ist leicht löslich in Alkohol und zeigt im Uebrigen die Charactere der essigsauren und der Kali-Salze.

Bestandtheile. — 49,85 Essigsäure, 50,15 Kali, nach WENZEL. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz ziemlich häufig in der Medizin als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Verdauungs-Organe, als sog. auflösendes und Digestiv-Mittel.

Verunreinigungen. — Wenn das essigsaure Kali aus destillirtem Essig bereitet und die Lösung beim Eindampfen nicht beständig sauer erhalten wurde, nimmt das Salz eine braune Farbe an, durch Einwirkung des frei gewordenen Kalis auf die neutralen organischen Beimengungen des destillirten Essigs. Durch Behandlung mit thierischer Kohle läfst es sich wieder farblos machen. — Der zu lange aufbewahrte *Liquor Kali acetici* enthält öfters kohlensaures Kali und reagirt dann mehr oder weniger stark alkalisch. — Wenn das Salz durch doppelte Verwandtschaft, aus essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Kali, bereitet wurde, kann es mit essigsaurem Bleioxyd verunreinigt sein, dessen Gegenwart die bekannten Reagentien anzeigen. — Wurde das essigsaure Kali statt aus reinem kohlensaurem Kali aus Potasche verfertigt, so läfst es beim Auflösen in sehr konzentrirtem Alkohol schwefelsaures Kali und Chlorkalium zurük. — Eine Verwechslung oder Verfälschung mit einfach weinsteinsaurem Kali *(Tartarus tartarisatus)* würde sich auf ähnliche Weise, durch Behandlung mit Alkohol, in welchem dieses Salz sehr schwer löslich ist, erkennen lassen, und durch Prüfung des Rükstandes mit freien Säuren, welche das einfach weinsteinsaure Kali in Weinstein verwandeln.

Essigsaures Natron.

Krystallisirte Blättererde. — *Natrum aceticum. Terra foliata Tartari crystallisata.*

Bereitung. — Die Darstellung dieses Salzes ist ganz ähnlich der vorigen Operation. Reines kohlensaures Natron wird mit reiner Essigsäure neutralisirt, die Flüssigkeit eingedampft und krystallisirt.

Eigenschaften. — Farblose schiefe rhombische Säulen und Octaeder, geruchlos, von salzig bitterm Geschmak; in der Kälte luftbeständig, in gelinder Wärme verwitternd; löslich in ungefähr 3 Theilen kaltem und weniger als gleichen Theilen kochendem Wasser; löslich nach Wenzel in 2,1 Theilen heifsem Alkohol.

Bestandtheile. — 36,95 Essigsäure, 22,94 Natron, 40,11 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base, 6 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz in denselben Fällen, wo das essigsaure Kali angewandt wird, jedoch seltener. — Seine Verunreinigungen sind ganz analog jenen des essigsauren Kalis.

Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum aceticum oxydatum. —

Dieses Salz ist nur offizinell in Form einer Tinktur; ich beschränke mich daher darauf die Bereitung und die Charactere derselben zu beschreiben.

Aetherische essigsaure Eisentinctur. Klaproths Eisentinctur. — *Tinctura ferri acetici ætherea. Tinctura Martis Klaprothi.*

Zur Bereitung dieses Arzneimittels wird zuerst reines Eisenoxyd-Hydrat frisch gefällt, dann sorgfältig ausgewaschen und nur soweit getroknet, dafs es durch Drüken zwischen Fliefspapier von dem überschüfsigen Wasser befreit werden kann und hierauf in dem konzentrirten Essig der preufs. Pharm. gelöst. Diese Lösung gelingt am leichtesten bei gelinder, die Siedhitze bei weitem nicht erreichender Wärme. Bei zu hoher Temperatur nemlich zerfällt das schon gelöste Salz wieder in ein saures, welches aufgelöst bleibt und in ein basisches, das sich zu Boden setzt. Um nun die Eisentinctur aus dieser Lösung des essigsauren Eisenoxyds zu bereiten werden 9 Theile derselben mit 2 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und 1 Theil Essig-Naphta gemischt.

Eigenschaften. — Dunkelrothbraune Flüssigkeit von sehr angenehmem aromatischem Geruch nach Essig-Naphta und feurigem zugleich zusammenziehendem und säuerlichem Geschmak. Ihr spez. Gewicht soll 1,02—1,03 betragen. An der Luft bildet sie einen braunen Bodensatz von basisch essigsaurem Eisenoxyd, indem sich ein Antheil Essigsäure verflüchtigt. Sie mufs daher in sorgfältig verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Die essigsaure Eisentinctur mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs und hat im übrigen die Charactere ihrer Bestandtheile.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Arzneimittel in allen Fällen wo die Eisen-Präparate indizirt sind. Durch seinen Gehalt an Alkohol und Essig-Naphta wirkt es nicht blofs tonisch, sondern zugleich reizend auf das Nervensystem.

Die einzige erwähnenswerthe Verunreinigung dieser Tinctur ist die mit essigsaurem Eisenoxydul. Die Prüfung mit dreifach (rothem) Cyaneisen-Kalium giebt die Gegenwart dieses Salzes sogleich zu erkennen. Eine Verunreinigung mit essigsaurem Blei ist nur dann denkbar, wenn das essigsaure Eisenoxyd der Tinctur aus schwefelsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Blei durch doppelte Verwandtschaft dargestellt worden wäre, was aber kaum je in den Offizinen geschieht. Kochsalz, schwefelsaures Natron, chromsaures Kali und Jodkalium zeigen in diesem Falle Bleireaction.

Basisch essigsaures Kupferoxyd.

Grünspan. (Nicht zu verwechseln mit dem ebenfalls Grünspan genannten kohlensauren Kupferoxyd.) — *Cuprum subaceticum. Aerugo. Viride Aeris.*

Bereitung. — Der Grünspan wird am häufigsten zu *Montpellier* im Grofsen dadurch bereitet, dafs man Kupferplatten und frisch ausgeprefste Weintrester schichtenweise übereinander legt, und so beiläufig 4—6 Wochen in Berührung läfst. Der Traubensaft, welchen die Trester noch enthalten, geht zuerst in Wein- dann in Essig-Gährung über; das Kupfer nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und

mit dem so gebildeten Kupferoxyd vereinigt sich die durch die Gährung erzeugte Essigsäure. Der Grünspan, womit sich die Kupferplatten bedekt haben wird mechanisch abgenommen. — In Gegenden wo man keine Weintrester anwenden kann, gewinnt man auch Grünspan, durch Einlegen von Kupferplatten in Essig oder zwischen in Essig getauchte Tücher.

Eigenschaften. — Der Grünspan kömmt gewöhnlich im Handel als eine blaulich-grüne feste nicht krystallinische Masse vor; bisweilen hat er eine krystallinische Struktur, besteht aus kleinen Schuppen und Nadeln und besizt dann eine mehr blaue Farbe. Sein Geschmak ist widerlich metallisch. Bei der troknen Destillation entwikelt er aufser den gewöhnlichen Produkten, konzentrirte Essigsäure mit brenzligem Essiggeist *(Spiritus Aeruginis.)*. In kaltem Wasser löst sich der Grünspan nur theilweise auf. Das Gelöste ist ein Gemeng von einfach und zweidrittel essigsaurem Kupferoxyd, der unlösliche Rükstand ist drittel essigsaures Kupferoxyd. Beim Kochen mit Wasser bleibt ein braunes, nach dem Troknen schwarzes überbasisches Salz zurük, welches nur 1 Misch. Gew. Essigsäure gegen 48 Misch. Gew. Kupferoxyd enthält. In Essigsäure, verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure löst sich der Grünspan vollständig auf.

Die Bestandtheile dieses Salzes sind verschieden je nach den Umständen bei seiner Bereitung. Der grünlich-blaue Grünspan besteht nach Berzelius aus: 27,45 Essigsäure, 43,34 Kupferoxyd und 29,21 Wasser. — 1 Misch. Gew. Säure, 2 Misch. Gew. Base und 6 Misch. Gew. Wasser. Er ist also halb essigsaures Kupferoxyd. — Die grüne Varietät des Grünspans enthält mehr Essigsäure als die vorige und scheint besonders ein Gemeng zu sein von zweidrittel mit drittel essigsaurem Kupferoxyd.

Anwendung. — Man gebraucht den Grünspan jetzt nur noch selten für sich gegen alte hartnäkige Geschwüre. Häufiger wendet man ihn pharmaceutisch an zur Darstellung einer Salbe, welche unter dem Namen *Unguentum s. Oxymel*

Aeruginis oder *Unguentum ægyptiacum* bekannt ist, dann zur Bereitung des sog. *Lapis divinus*. Ich verweise, was die Bereitungsart dieser Präparate betrifft auf die preufs. Pharm. und bemerke nur, dafs das *Ung. ægypt.* seine braune Farbe von durch den Honig reduzirtem metallischem Kupfer hat.

Einfach essigsaures Kupferoxyd, der sog. krystallisirte Grünspan, wurde ehemals analog dem vorigen Salze angewandt. Jetzt ist es mit Recht obsolet.

Einfach essigsaures Bleioxyd.

Bleizuker. — *Plumbum aceticum. Sacharum Saturni.*

Bereitung. — Dieses Salz, welches schon Basilius Valentinus kannte, wird immer fabrikmäfsig dargestellt. Gewöhnlich löst man direct das unreine halbgeschmolzene Bleioxyd, die Bleiglätte, im fein gepulverten Zustande in einem Ueberschufs von destillirtem Essig oder in verdünnter reiner Holzessigsäure, dampft die Lösung ein und krystallisirt. Nicht selten wird auch metallisches Blei unter Zutritt des Sauerstoffs der Luft in verdünnter Essigsäure bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst. Zu diesem Zweke kann man sich der S. 294 beschriebenen Methode von Berard bedienen.

Eigenschaften. — Das essigsaure Bleioxyd kömmt gewöhnlich im Handel in dichten festen Massen vor, welche aus einer Menge kleiner, weifser, glänzender Nadeln bestehen. Beim langsamen Krystallisiren bildet es ziemlich grofse, wasserhelle, gerade rhombische Prismen mit zwei Flächen zugeschärft. Es riecht häufig schwach nach Essigsäure und schmekt widerlich süfs und zusammenziehend. Das käufliche Salz röthet Lakmus schwach, grünt aber zugleich, wie Walchner beobachtete, den Veilchensyrup, reagirt also auch alkalisch. Bei der gewöhnlichen Temperatur verwittert das essigsaure Bleioxyd an der Luft nur oberflächlich, wenn diese warm und troken ist. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ — 2 Theilen kaltem und nach Wenzel in gleichen

Theilen Wasser von 38° C. Die Lösung ist trüb, indem die freie Kohlensäure des Wassers kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Dieses Salz fällt sich natürlich in noch reichlicherer Menge und mit schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei gemengt, wenn das Wasser kohlensauren und schwefelsauren Kalk und Kochsalz enthält. — Der Bleizuker löst sich in gleichen Theilen Alkohol bei 45° C. nach Wenzel. — Die Lösung des essigsauren Bleis wird von allen Reagentien niedergeschlagen, welche überhaupt die Bleisalze fällen, dann von den meisten organischen Stoffen. Eine in medizinischer Hinsicht bemerkenswerthe Ausnahme unter diesen letztern macht das arabische Gummi, welches ohne eine Zersetzung zu bewirken mit einfach essigsaurem Bleioxyd gemischt werden kann.

Bestandtheile. — 26,96 Essigsäure, 58,71 Bleioxyd, 14,33 Wasser, nach Berzelius. — 1 Misch. Gew. Säure, 1 Misch. Gew. Base, 3 Misch. Gew. Wasser.

Anwendung. — Das essigsaure Bleioxyd wird häufig medizinisch angewandt, theils innerlich als die Thätigkeit des Lymphsystems beschränkendes, sog. austroknendes Mittel, theils und vorzüglich äufserlich zu denselben Zweken und als Antiphlogisticum.

Halb essigsaures Bleioxyd.

Basisch essigsaures Bleioxyd. Bleiessig. Bleiextract. — *Plumbum subaceticum. Acetum plumbicum s. saturninum. Extractum Saturni.*

Bereitung. — Zur Gewinnung dieses Präparates wird am zwekmäfsigsten 1 Theil einfach essigsaures Bleioxyd, nach Döbereiner mit etwas mehr als der Hälfte, mit 0,62, fein gepulverter Bleiglätte gemengt und mit der nöthigen Menge Wasser so lange gelinde erhitzt, bis der Rükstand in dem Gefäfse nicht mehr röthlich gefärbt aussieht und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Die preufs. Pharm. schreibt vor um ein Präparat von gleichförmiger Concentration zu erhalten: 3 Theile Bleiglätte, 6 Theile einfach essigsaures Blei und 21 Theile destillirtes Wasser zu nehmen

und die Operation in einer verstopften Glasflasche in der Kälte und unter öfterm Umrütteln der Masse auszuführen. — Das Salz wird zu den medizinischen Zweken flüssig aufbewahrt.

Eigenschaften. — Farblose Flüssigkeit, von widerlich süfsem, zusammenziehendem Geschmak, stark alkalisch reagirend. Ihr spez. Gew. soll nach der preufs. Pharm. 1,23 — 1,24 betragen. Das halb essigsaure Bleioxyd kann nach Thenard in undurchsichtigen weifsen Blättern krystallisirt erhalten werden. Der Bleiessig wird, wegen seinem reichlichern Gehalt an Bleioxyd, durch Wasser viel stärker getrübt, als die Lösung des Bleizukers. Die Ursache der Trübung ist dieselbe. Man wendet diese milchige Flüssigkeit zum äufserlichen Gebrauche medizinisch an unter dem Namen Goulardisches Wasser, *Aqua Goulardi*, *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*, und bereitet sie nach der preufs. Pharm. durch Mischen von ½ Unze Bleiessig mit 2 Pfunden Brunnenwasser und 2 Unzen rectificirtem Weingeist. — In Alkohol löst sich der Bleiessig nicht. — Das halb essigsaure Bleioxyd wird von denselben Stoffen gefällt, welche die Bleizuker-Lösung niederschlagen, aber aufserdem noch von arabischem Gummi, das einen reichlichen käsigen Niederschlag bildet.

Bestandtheile. — Man sah dieses Salz früher für drittel essigsaures Bleioxyd an. Nach den Versuchen von Döbereiner und Kühn enthält es aber auf 1 Misch. Gew. Essigsäure nur 2 Misch. Gew. Bleioxyd, ist also halb essigsaures Bleioxyd.

Anwendung. — Man gebraucht den Bleiessig häufig äufserlich als austroknendes und entzündungswidriges Mittel; dann in der Pharmacie zur Darstellung des Bleicerates und der Bleikerzen, *Ceratum et Cereoli Saturni*, und zur Fällung organischer Substanzen.

Eine Verunreinigung des basisch essigsauren Bleioxyds mit essigsaurem Kupferoxyd, durch unreine Bleiglätte, läfst sich durch Prüfung mit überschüfsigem Ammoniak leicht erkennen.

Sechstel essigsaures Bleioxyd, überbasisches essigsaures Blei, ein weifses, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches durch Ueberschufs von Ammoniak aus Bleiessig gefällt wird, verdient hier nur insofern kurze Erwähnung, als es ein Nebenbestandtheil vieler Bleiweifssorten ist.

Essigsaures Queksilberoxyd (mit Oxydul gemengt) war ein Hauptbestandtheil der ehemals gegen die Lustseuche häufig gebrauchten Pillen oder Drageen von Keyser. Jetzt ist dieses Salz obsolet.

Essigsäure: Stahl, Observat. chym. phys. medic. Erf. et Lips. 1697. — Lauraguais, Journ. des Savans. 1759. — Lowitz, Crells chem. Annal. 1790. I. 206 und 300; ferner: 1800. I. 291. — Mollerat, Ann. de Chim. LXVIII. 88. — Stoltze, gründl. Anleitung die rohe Holzsäure zu benützen. Halle und Berlin 1820. — Gay-Lussac u. Thenard, Recherches physico-chimiques, II. 306. — Berzelius, Schweigg. Journ. XI. 301 und Lehrb. I. 563.

Essig: Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXIII. 416. XXXXVII. 120. u. Gilb. Annal. LXXII. 194. — Edmund Davy, Schweigg. Journ. XXXI. 343. — Döbereiner, Anleitung zur kunstmäfsigen Bereitung verschiedener Arten Essige. Jena. 1816. — Kühn, Schweigg. Journ. LIX. 371.

Essigsaures Ammoniak: Bœrhave, Elementa chemiæ. II. — Pfaff, Schweigg. Journ. LV. 237.

Essigsaures Kali und Natron: Wenzel, Verwandtschaft. I. 147. — Berzelius, Ann. de Chim. LXXXII. 113.

Essigsaures Eisenoxyd: Klaproth, Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1803. 253. — Kodeweiss, Mag. f. Pharm. XX. 121.

Basisch essigsaures Kupferoxyd, Grünspan: Berzelius, Poggend. Annal. II. 233. — R. Phillips, Ann. of Philos. IV. 161 und Schweigg. Journ. XXXVI. 356.

Essigsaures Bleioxyd, einfach und halb: Walchner, Schweigg. Journ. XXXXVIII. 257. — Berzelius, Ann. of Philos. V. 175. — Kühn, Schweigg. Journ. LXI. 236.

Bernsteinsäure.

Bernsteinsalz. — *Acidum succinicum. Sal Succini.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die erste Erwähnung dieser Säure machte Agricola 1546. Dafs

sie schon gebildet im Bernstein vorkomme zeigte zuerst GEHLEN und über ihre Bestandtheile erhielten wir die genauesten Untersuchungen von BERZELIUS, dann von LIEBIG und WÖHLER. — Man findet die Bernsteinsäure in der Natur in dem unter dem Namen Bernstein bekannten Erdharz. Ihre Gegenwart in demselben ergiebt sich schon daraus, dafs sie sich zum Theil mit Wasser ausziehen läfst und dafs der mit Alkohol behandelte Bernstein eine saure Tinctur liefert, aus welcher man durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kali bernsteinsaures Kali erhält. Endlich bleibt nach LAMPADIUS bei der Behandlung des Bernsteins mit Schwefel-Kohlenstoff alle Bernsteinsäure ungelöst zurük. LECANU und SERBAT bestätigten 1822. die schon früher gemachte Beobachtung, dafs auch Bernsteinsäure bei der Destillation des Terpenthins erhalten werde. (Ueber eine besondere künstliche Bildung dieser Säure s. BEISSENHIRTZ und JOHN, Berl. Jahrb. f. d. Pharm 1818. 158 und Mag. f. Pharm. IX. 291.)

Bereitung. — Die Darstellung der Bernsteinsäure geschieht meistens im Grofsen durch trokne Destillation des Bernsteins in eisernen Retorten. Bei der Bereitung im Kleinen in den Offizinen werden Bernstein-Abfälle gepulvert und nach BARTH mit Zusatz von beiläufig ½ — 1 Unze englischer Schwefelsäure auf das Pfund und mit ebensoviel Wasser in einer Glasretorte, an deren tubulirte Vorlage eine gerade Sicherheitsröhre befestiget ist, destillirt. Der Zusatz von Schwefelsäure befördert die Trennung der Bernsteinsäure von dem Harz, welches die Schwefelsäure verkohlt, und vermehrt dadurch die Ausbeute. Das Harz des Bernsteins (und ein Theil der Säure) zersetzt sich bei der Erhitzung, und bildet die gewöhnlichen Produkte der troknen Destillation stikstofffreier organischer Stoffe; die Bernsteinsäure wird dadurch frei, verdampft und sublimirt sich mit brenzligem Oel und Brenzharz gemengt im Retorten-Hals. Man setzt diese Operation solange fort bis die früher aufgeblähte Masse in der Retorte zusammengesunken ist und ruhig fliefst.

Der Rükstand wird zur Bereitung des Bernstein - Firnisses verwendet. — Um die Bernsteinsäure zum Arzneigebrauche von dem brenzligen Oel und Brenzharz zu befreien löst und krystallisirt man sie zu wiederhohlten malen. Soll sie ganz rein erhalten werden, so neutralisirt man die Säure, nachdem das Oel und Harz zuerst soviel möglich mechanisch getrennt ist, mit kohlensaurem Kali, kocht die Lösung des bernsteinsauren Kalis mit thierischer Kohle, filtrirt, fällt sie hierauf durch essigsaures Bleioxyd und scheidet aus dem Niederschlag von bernsteinsaurem Bleioxyd die Bernsteinsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas oder durch $^3/_{10}$ englischer Schwefelsäure, die mit 20 — 30 Theilen Wasser verdünnt wurde, ab, analog der Bereitung der Kleesäure.

Eigenschaften. — Die reine Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen oder weifsen vierseitigen Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem, stechendem Geschmak. Die blofs durch Umkrystallisiren gereinigte Säure der Offizinen enthält noch brenzliges Oel; sie ist daher gelblich gefärbt und riecht brenzlig. Die Bernsteinsäure röthet Lakmus. An der Luft verändert sie sich nicht. Bei erhöhter Temperatur schmilzt sie und verflüchtigt sich in weifsen Dämpfen, welche sich wieder in Nadeln sublimiren. Sie löst sich nach Lecanu und Serbat in 5 Theilen kaltem Wasser von 16 ° C. und in 2,2 kochendem. In kaltem Alkohol löst sie sich schwierig, aber leicht in siedendem. Die Bernsteinsäure hat die für organische Substanzen seltene Eigenschaft von Salpetersäure nicht zersetzt zu werden.

Bestandtheile. — 48,12 Kohlenstoff, 47,9 Sauerstoff, 3,97 Wasserstoff, nach Berzelius im wasserfreien Zustande, wie sie im bernsteinsauren Bleioxyd enthalten ist. — 4 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 4 Misch. Gew. Wasserstoff = 63,072. — Die krystallisirte Säure enthält immer noch Krystallwasser.

Anwendung. — Die Bernsteinsäure wird bisweilen für sich als Reizmittel des Nervensystems medizinisch angewandt. Sie verdankt diese Wirkung ohne Zweifel nur

dem brenzligen Oel, welches sie immer in dem Zustande enthält, in welchem sie in den Offizinen vorkömmt. — In der Pharmacie gebraucht man diese Säure zur Darstellung des folgenden Präparates.

Verfälschungen. — Die Bernsteinsäure soll im Handel öfters verfälscht vorkommen, was bei ihrem hohen Preise leicht denkbar ist. Man hat sie gemengt gefunden mit Weinsteinsäure, Weinstein, Sauerkleesalz, schwefelsaurem Kali, Salmiak, Salpeter u. s. w. Eine reine Bernsteinsäure verflüchtigt sich vollständig bei der Erhitzung. Hinterläfst sie einen Rükstand, so wird die Verfälschung durch die Untersuchung desselben entweder sogleich erkannt, oder dadurch wenigstens, wenn z. B. Kohle, kohlensaures Kali u. s. w. zurükbleibt, Anlafs zur Reaction auf fremde Stoffe gegeben. Die Beimischung von salzsaurem Ammoniak, welches bekanntlich ebenfalls flüchtig ist, läfst sich zwar durch die Erhitzung der Bernsteinsäure nicht erkennen, sehr leicht aber durch directe Reaction auf Ammoniak und Salzsäure. — Die zum medizinischen Gebrauche bestimmte Bernsteinsäure soll immer etwas brenzliges Oel enthalten. Die Gegenwart desselben ist also nicht als Verunreinigung anzusehen.

Da nur ein einziges bernsteinsaures Salz offizinell ist, so übergehe ich die allgemeinen Betrachtungen über diese Salze.

Brenzlig-öliges bernsteinsaures Ammoniak.

Bernsteinsaurer Hirschhorngeist. — *Ammonium succinicum pyrooleosum. Liquor ammonii succinici. Spiritus Cornu Cervi succinatus.*

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. löst man zur Darstellung dieses Präparates 1 Theil durch blofses Umkrystallisiren gereinigte, also noch Oel haltige, Bernsteinsäure in 8 Theilen destillirtem Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit solange mit gestofsenem, troknem, brenzlig - öligem kohlensaurem Ammoniak bis sie neutral geworden ist, und keine Entwiklung von Kohlensäure mehr

statt findet. Man filtrirt nun und bewahrt das Salz im flüssigen Zustande auf. — Nach einer andern Methode neutralisirt man nicht das feste brenzlige kohlensaure Ammoniak, sondern das flüssige, rectificirte Salz (den sog. Hirschhorngeist) mit der Bernsteinsäure der Offizinen unter gelindem Erwärmen. Die Lösung enthält zwar dann, veränderliche Mengen von bernsteinsaurem Ammoniak, sie ist aber reicher an brenzligem Oel, welches wohl das meiste zur Wirkung dieses Präparates beiträgt.

Eigenschaften. — Gelbe, durch das Aufbewahren dunkler werdende Flüssigkeit, von sehr widrigem brenzligem Geruch, widerlich stechendem Geschmak, flüchtig bei erhöhter Temperatur unter Bildung stechender Dämpfe. Ihr spez. Gew. beträgt, wenn sie nach der preufs. Pharm. bereitet ist, 1,045 — 1,055. Durch vorsichtiges Eindampfen kann das Salz fest und krystallisirt erhalten werden, in diesem Zustande jedoch enthält es überschüfsige Säure. Mit Wasser und Alkohol mischt sich dieses Präparat in jedem Verhältnifs. Es fällt die Eisenoxydsalze hell röthlichbraun als bernsteinsaures Eisenoxyd. — Man hat noch keine genaue Analyse dieses Salzes, aber ohne Zweifel besteht es, abgesehen von dem Wasser-Gehalt, aus neutralem bernsteinsaurem Ammoniak, gemengt mit brenzligem Oel aus dem Bernstein und mit brenzligem Thieröl aus dem unreinen kohlensauren Ammoniak.

Anwendung. — Man gebraucht dieses Salz nicht selten als Reizmittel des Nervensystems. Die Bernsteinsäure trägt wohl nichts zu dieser Wirkung bei, sondern das Präparat wirkt überhaupt als Ammoniak-Salz und besonders durch seinen Gehalt an brenzligem Oel.

Verfälschungen. — Man findet manchmal das brenzlig-ölige bernsteinsaure Ammoniak mit essigsaurem oder weinsteinsaurem Ammoniak versetzt oder diese Salze sind wohl gar, versteht sich im brenzlig-öligen Zustande, dem ächten Präparate substituirt. Diese Verfälschung hätte nicht viel zu sagen, wenn sie nicht eine ökonomische Ueber-

vortheilung wäre. Die Gegenwart des essigsauren Ammoniaks giebt sich dadurch zu erkennen, daſs Schwefelsäure aus dem Salze Essigsäure entwickelt. Enthält das Präparat Weinsteinsäure, so hinterläſst es beim Eindampfen eine schwammige Kohle, welche den Geruch der verbrennenden Weinsteinsäure verbreitet. — Bei der Prüfung dieses Salzes wird man übrigens noch auf andere allenfallsige Verfälschungen Rüksicht zu nehmen haben z. B. mit schwefelsaurem, salz-, salpeter-, phosphor- und kleesaurem Ammoniak.

Bernsteinsäure: Agricola, de natura fossilium. Basil. 1657. — Funke, Brandes Arch. VII. 181. — Lampadius, Mag. f. Pharm. XXVI. 305. — Lecanu und Serbat, Journ. de Pharm. VIII. 541. — Barth, Hermbst. Museum, IV. 253. — Berzelius, Schweigg. Journ. X. 247. — Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. XVIII. 163.

Nach dieser ausführlichern Betrachtung der im isolirten Zustande offizinellen Pflanzen-Säuren der 2ten Ordnung mögen nun die übrigen, welche in die S. 575 angegebene Cathegorie gehören, nur kurz erwähnt werden.

Aepfelsäure.

Diese Säure findet sich ungemein häufig, wohl nächst der Gallertsäure unter allen vegetabilischen Säuren am häufigsten, in der Natur. In besonders groſser Menge kömmt sie in den meisten sauren Früchten vor, namentlich in den Aepfeln, Kirschen und Vogelbeeren. — Die Aepfelsäure zeichnet sich vorzüglich durch folgende Charactere aus: Sie krystallisirt sehr schwierig in kleinen Nadeln und bildet daher gewöhnlich eine feste, weiſse, derbe Masse; an der Luft zerflieſst sie sehr leicht; mit den Basen bildet sie meistens lösliche Salze namentlich mit Kalk und Baryt; mit Blei bringt sie ein in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirtes Salz hervor. Bei der troknen Destillation liefert die Aepfelsäure ein eigenthümliches Produkt, die brenzlige Aepfelsäure. — Das wichtigste offizinelle Präparat der Aepfelsäure ist das äpfelsaure Eisenoxydul-Oxyd, welches im unreinen Zustande in Form eines Extracts und einer Tinctur medizinische Anwendung findet.

Aepfelsaures Eisen-Extract. *Extractum ferri pomatum.* — Zur Bereitung dieses Präparates wird ein Theil Eisenfeile mit 4 Theilen Saft von säuerlichen Aepfeln, oder mit 6 Theilen auf einem Reibeisen zum Brei zerriebenen Aepfeln, solange an der Luft gelinde digerirt, als sich aus der Flüſsigkeit noch Blasen von Wasserstoffgas entwickeln. — Es ist klar, daſs sich das Eisen hiebei unter Wasser-Zersetzung, durch die Wirkung der freien Aepfelsäure des Aepfel-Saftes als äpfelsaures Eisenoxydul löst, welches sich dann durch den Sauerstoff der Luft theilweise in äpfelsaures Eisenoxyd verwandelt. — Man filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zur Extracts-Dike ein. — Dieses Extract ist eine grünlich oder braunschwarze Masse, von süſslich herbem Geschmak, zerflieſslich an der Luft, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Es enthält auſser dem Hauptbestandtheil noch Traubenzuker, Gummi, braunen extractiven Farbstoff, Gerbestoff und einige Salze. — Man gebraucht dieses Arzneimittel ziemlich selten in allen Fällen, wo die Eisen-Präparate indizirt sind.

Aepfelsaure Eisen-Tinctur. *Tinctura ferri s. Martis pomati.* — Diese Tinctur ist nach der preuſs. Pharm. dargestellt nichts anderes als eine Lösung des vorigen Extracts in 6 Theilen geistigem Zimmtwasser (*Aqua Cinamomi vinosa*). Sie wird wie die Eisenmittel überhaupt gebraucht.

Ehemals bereitete man auch statt aus Aepfelsaft aus dem Safte der Quitten (Früchte von *Pyrus Cydonia*) ein *Extractum ferri cydoniatum* und eine *Tinctura ferri cydoniata.* Diese Varietäten der obigen Präparate sind jetzt mit Recht obsolet.

Endlich führe ich noch zum Beschluſs der Geschichte der Aepfelsäure die Zusammensetzung, soweit man sie bis jetzt kennt, der rohen Arzneimittel an, deren Hauptbestandtheil Aepfelsäure ist:

Berberum, Fructus. (*Berberis vulgaris.*) — Man hat noch keine genaue Analyse dieser Früchte, weiſs indessen aus den Ver-

suchen von SCHEELE, dafs ihre freie Säure Aepfelsäure nur mit Spuren von Citronensäure ist. (Analyse der Wurzel von *Berb. vulg.* von BUCHNER und HERBERGER, s. BUCH. Repertor. XXXVI. 1.; ferner: R. BRANDES, in SCHWEIGG Journ. XXXXII. 467. und BRANDES Archiv. XI. 29.)

Cerasa acida. (*Prunus Cerasus.*) Nach BERARD enthält der Saft der sauren Kirschen: freie Aepfelsäure 2,01, Traubenzuker 18,12, Gummi 3,23, Pflanzenfaser 1,12, Pflanzeneiweifs 0,57, Kalk (äpfelsaurer?) 0,10, Wasser 74,85. — Aufser diesen Bestandtheilen findet sich in diesem Safte sicher noch Farbstoff, gallertsaures und äpfelsaures Kali.

Poma. (*Pyrus Malus.*) — Der Aepfelsaft enthält ebenfalls nach BERARD wenig freie Aepfelsäure, nur 0,11, dann dieselben Bestandtheile wie die Kirschen, blofs in andern Quantitäten. Ferner enthalten die Aepfel noch Gerbestoff und Gallertsäure.

Prunorum, Pulpa. (*Prunus domestica.*) Die freie Säure der Pflaumen ist nach BERARD Aepfelsäure, und die übrigen Bestandtheile sind im Wesentlichen jene der Kirschen und Aepfel.

Von einigen andern sauren Früchten wird bei der Citronensäure die Rede sein.

Citronensäure.

Auch diese Säure ist nicht im reinen Zustande offizinell, sondern nur als Hauptbestandtheil einiger Früchte z. B. der Citronen und Tamarinden. — Die Citronensäure zeichnet sich besonders durch folgende Charactere aus: Sie krystallisirt in weifsen Nadeln von eigenthümlich saurem Geschmak, ist luftbeständig und liefert bei der troknen Destillation ein eigenthümliches Produkt die brenzlige Citronensäure. Die meisten citronensauren Salze sind in Wasser unlöslich. Insbesondere bildet die Citronensäure schwerlösliche Salze mit Kalk und Baryt, wodurch sie leicht von Aepfelsäure zu unterscheiden ist; mit Kali versetzt erzeugt sie keinen Weinstein, Unterschied von Weinsteinsäure; endlich reagirt sie nur wenig empfindlich auf Kalksalze, und kann daher nicht mit Kleesäure verwechselt werden.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Citronensäure ist.

Citri, Succus. (*Citrus medica.*) — Der Citronensaft besteht nach PROUST aus: Wasser 97,91, Citronensäure 1,48, Aepfelsäure,

Bitterstoff und Gummi 0,61. (Journ. de Phys. IX. 366.) — Bei der Gährung des Citronensaftes bildet sich in demselben nach SCHINDLER eine nicht unbeträchtliche Menge Weinsteinsäure, so dafs eine Unze dieses Saftes mit Kali 44 Grane Weinstein lieferten. — (BUCHN. Repert. XXXI. 280.)

Myrtilli, Baccae. (*Vaccinium Myrtillus.*) — Nach A. VOGEL enthalten die Heidelbeeren: freie Aepfelsäure und Citronensäure, flüfsigen Zuker und dunkelrothen extractiven Farbstoff. (SCHWEIGG. Journ. XX. 412.)

Tamarindi. (Früchte von *Tamarindus indica.*) Das Mark der Tamarinden enthält nach VAUQUELIN: Citronensäure 9,4, Weinsteinsäure 1,5, Aepfelsäure 0,4, Weinstein 3,2, Traubenzuker 12,5, Gummi 4,7, Gallertsäure oder Pflanzenschleim (Pflanzengallerte nach VAUQUELIN) 6,2, Pflanzenfaser 31,2, Wasser 36,5. (Ueberschufs von 5,6.) — (Ann. de Chim. V. 92.)

Endlich findet sich noch freie Aepfelsäure und Citronensäure nach SCHEELE, JOHN, PROUST und BERARD in folgenden sauren Früchten, die bisweilen als Arzneimittel angewendet werden: in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Preifsel- und Moosbeeren (*Vaccin. Vitis Idæa* und *Oxycoccos*), in den Himbeeren und Erdbeeren.

Brenzlige Weinsteinsäure.

Man gebraucht diese Säure nur sehr selten in der Medizin und im unreinen Zustande als sog. **brenzlige Weinsteinflüssigkeit**, *Liquor pyro-tartaricus.* — Die Bereitung dieses Präparates wird nach der preufs. Pharm. auf folgende Weise vorgenommen: Man füllt eine beschlagene Glasretorte, die mit einer tubulirten mit einer Sicherheitsröhre versehenen Vorlage in Verbindung steht, ungefähr zur Hälfte mit **rohem** Weinstein und destillirt so lange, bei allmählig verstärkter Hitze, als noch flüfsige Produkte übergehen. Man befreit die erhaltene Flüssigkeit durch wiederhohltes Filtriren von einem Theil des brenzligen Oels und bewahrt sie dann in diesem Zustande auf.

Der *Liquor pyro-tartaricus* ist eine gelb- oder rothbraune Flüfsigkeit von widerlich brenzligem Geruch und saurem brenzligem Geschmak. Durch langsames Eindampfen liefert er Krystalle von brenzliger Weinsäure, welche sich

bei höherer Temperatur vollständig verflüchtigen, und wieder in Nadeln sublimiren — Mit Wasser und Weingeist mengt sich der *Liquor pyro-tartaricus* in jedem Verhältnifs. — Seine Bestandtheile sind aufser Wasser: brenzlige Weinsteinsäure, Essigsäure, nach GÖBEL auch Ameisensäure, dann brenzliges Oel und Brenzharz.

Dieses Arzneimittel, welches ehemals besonders wegen seinem Gehalt an brenzligem Oel als Reizmittel des Nervensystems, und wegen dem Gehalt an freier Säure als reizendes tonisches Mittel, theils für sich, theils in einer *Mixtura pyro-tartarica* angewendet wurde, ist jetzt mit Recht fast ganz aufser Gebrauch.

Man substituirt dem *Liquor pyro-tartaricus* manchmal rohen Holzessig; dieser liefert keine Krystalle von brenzliger Weinsteinsäure.

Die nun folgenden sechs Säuren dieser Ordnung, deren Haupteigenschaften ich noch anführe, liefern keine offizinellen Präparate mehr, sondern haben hier nur insofern einiges Interesse, als sie nicht unwichtige Bestandtheile von Arzneimitteln sind oder zu deren Characterisirung dienen.

Chinasäure. — Schon der Name dieser Säure sagt, dafs sie in den China-Arten vorkomme. Sie findet sich dort theils als chinasaures Chinin und Cinchonin, theils als chinasaurer Kalk. — Die Chinasäure krystallisirt in zarten, weifsen, luftbeständigen Nadeln, von sehr saurem Geschmak. Bei der troknen Destillation liefert sie aufser den gewöhnlichen Produkten brenzlige Chinasäure. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. Alle chinasauren Salze sind auflöslich in Wasser mit Ausnahme des basisch chinasauren Bleioxyds.

Gallertsäure. Pektissäure. — Man findet diese Säure so häufig verbreitet in der Natur, dafs man wohl sagen dürfte sie sei in allen Pflanzen enthalten. Am häufigsten kömmt sie in den fleischigen Wurzeln und Früchten, dann in den Baumrinden vor, theils frei, theils als gallertsaurer

Kalk. — Ihre Gegenwart wird leicht dadurch erkannt, dafs man einen Pflanzentheil mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt wurde, kocht, filtrirt und die Flüfsigkeit mit Salzsäure oder mit Chlorcalcium versetzt. Beide Reagentien fällen ein gallertartiges Coagulum, Gallertsäure oder gallertsaurer Kalk. Die Gallertsäure bildet überhaupt mit allen unorganischen Salzbasen, ausgenommen mit Kali, Natron und Ammoniak, unlösliche Salze, welche sich als dike gelatinöse Massen, bei ihrer Fällung durch eine Lösung der Gallertsäure in Aetzkali, zu Boden setzen.

Gallussäure. — Diese Säure kömmt in gröfster Menge in den Galläpfeln vor. Sie krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln, die sich bei erhöhter Temperatur sublimiren lassen, jedoch nach Braconnot unter theilweiser Zersetzung und Bildung von brenzliger Gallussäure, sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und folgende characteristische Reactionen zeigen: Kalkwasser zu einer wäfsrigen Lösung von Gallussäure bei Zutritt von Luft gebracht, färbt sie unter Zersetzung zuerst blaulich-grün, dann violett, hierauf bräunlichroth und endlich braun. Eisenoxyd-Salze werden von Gallussäure dunkelblau, mit einem Stich ins Violette gefärbt und niedergeschlagen, als gallussaures Eisenoxyd.

Mohnsäure. Mekonsäure. — Das Hauptvorkommen dieser eigenthümlichen Säure ist das im Opium, wo sie sich als mohnsaures Morphin findet. Die unreifen Saamenkapseln des einheimischen angebauten Mohns (*Papaver somniferum*) enthalten ebenfalls dasselbe Salz. — Die Mohnsäure krystallisirt in langen weifsen Nadeln und vierseitigen Blättern, von saurem und bitterm Geschmak, flüchtig in der Hitze, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie bildet leicht lösliche Salze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Kupfer- und Eisenoxyd. Das mohnsaure Eisenoxyd hat eine dunkelrothe Farbe, ähnlich jener, welche das Schwefelcyan-Kalium in den Eisenoxyd-Salzen hervorbringt. Diese Eisenoxyd-Salze dienen daher als Reagentien auf Mohnsäure, indessen

ist hiebei sehr zu berüksichtigen, daſs auch essigsaures Kali, Natron und Ammoniak eine ähnliche Färbung hervorbringen, abgesehen von der analogen Reaction des Schwefelcyan-Kaliums.

Schleimsäure. Milchzukersäure. — Die Schleimsäure ist immer Kunstprodukt, sie findet sich nicht in der Natur. Man erhält sie als Rükstand der Erhitzung von Gummi oder Milchzuker mit verdünnter Salpetersäure. — Sie bildet ein weiſses, schwach säuerlich schmekendes Pulver, das bei der Zersetzung in der Wärme auſser den gewöhnlichen Produkten eine eigenthümliehe Säure, die brenzlige Schleimsäure erzeugt. In Wasser löst sich die Schleimsäure nur wenig und gar nicht in Alkohol. Sie bildet mit den Basen, zu denen sie überhaupt nur geringe Verwandtschaft hat, meistens unlösliche Salze. — Die Schleimsäure dient zur Characterisirung des Gummis und des Milchzukers.

Traubensäure. — Diese Säure kömmt nach Berzelius im Traubensafte neben der Weinsäure schon gebildet vor. Sie ist besonders dadureh merkwürdig, daſs sie ganz dasselbe Misch. Gew. und dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsteinsäure, obwohl sie in ihren Eigenschaften wesentlich von derselben verschieden ist. Die Traubensäure zeigt also in dieser Beziehung Analogie mit der Phosphor- und Pyrophosphorsäure, der cyanigen Säure und Knallsäure, den gleich zusammengesetzten Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, u. s. w. — Berzelius nennt solche Substanzen, welche bei verschiedenen Eigenschaften ganz die nemliche Zusammensetzung haben, isomerische Körper. — (S. hierüber Berzelius in Pogg. Annal. XIX. 306 und 326.)

Die Equisetsäure, in *Equisetum fluviatile*, und die Schwammsäure, in *Boletus pseudo-igniarius*, welche beide noch der zweiten Ordnung angehören, führe ich bloſs namentlich auf, da sie durchaus kein Interesse für medizinische Chemie besitzen. Von den brenzligen Säuren, die

hier ebenfalls uninteressant sind, ist schon gelegentlich die Rede gewesen. Mehrere andere Säuren, deren Eigenthümlichkeit noch problematisch ist, werde ich am Ende der Geschichte der vegetabilischen Säuren aufzählen.

III. Pflanzen-Säuren mit Ueberschufs von Wasserstoff.

Die Säuren dieser Ordnung zeichnen sich nicht nur durch die Zusammensetzung, sondern auch durch ihre Eigenschaften auffallend von allen übrigen aus. Sie enthalten aufser dem Ueberschufs von Wasserstoff immer zugleich reichliche Mengen von Kohlenstoff. Daher sind sie sehr brennbar, liefern bei der troknen Destillation viele Kohlenstoff und Wasserstoff haltende Produkte, namentlich viel Kohlenwasserstoffgas und brenzliges Oel und hinterlassen einen beträchtlichen Rükstand von Kohle. Sie sind entweder ganz unlöslich oder doch sehr schwer löslich in Wasser, dagegen mehr oder weniger leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Benzoesäure.

Benzoeblumen. — *Acidum benzoicum. Flores Benzoes.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieser Säure scheint durch Vigenère im J. 1608 gemacht worden zu sein. Ihre Bereitung im reinen Zustande auf nafsem Wege lehrte Scheele; später beschäftigten sich besonders mit der Gewinnung derselben Göttling, Gren, Suersen und Bucholz und ihre Zusammensetzung untersuchte vorzüglich Berzelius. — Man trifft die Benzoesäure nicht selten in der Natur. Am häufigsten kömmt sie im Benzoeharze vor; dann findet sie sich in einigen natürlichen Balsamen, im Peru- und Tolubalsam und im flüfsigen Syrax; ferner im festen Storax, in der Myrrhe, in den Gewürznelken, der Zimmtkassie, in der Vanille, im Kalmus *(Acorus Calamus)* im Steinklee *(Melilotus officinalis)* u. s. w. Ferner nach Vogel in den wohlriechenden Wiesengräsern namentlich in *Anthoxanthum*

odoratum, woraus sich erklärt, wie die Benzoesäure in den Harn der grasfressenden Säugethiere kömmt, in welchem sie Fourcroy und Vauquelin fanden. Endlich trifft man bisweilen Benzoesäure im Harne der Kinder.

Bereitung. — Man bereitet die Benzoesäure immer aus dem Benzoeharz und hat zu diesem Zweke zwei Hauptmethoden: die Darstellung auf troknem Wege, durch Sublimation, und die Gewinnung auf nassem Wege.

1) Darstellung durch Sublimation. — Gestofsenes Benzoeharz (einige Unzen) wird in einer Porzellan-Schüssel oder Abrauchschaale mit wenig englischer Schwefelsäure unter Umrühren versetzt, so dafs ein diker schwarzer Brei entsteht. Die Schwefelsäure verkohlt das Benzoeharz ohne auf die Säure selbst zu wirken, macht diese dadurch aus ihrer Verbindung oder innigen Mengung mit dem Harze frei und erleichtert so die Sublimation. Man kann die Benzoesäure auch ohne Zusatz von Schwefelsäure gewinnen, allein die Operation geht nicht so schnell von statten und die Ausbeute ist, wenn es darauf ankömmt eine vollkommen weifse von brenzligem Oel freie Säure zu erhalten, meistens etwas geringer. Man erhitzt nun das Gefäfs gelinde, und stürzt über dasselbe, so wie weifse Dämpfe sich zu entwickeln anfangen, einen Kegel von dikem Fliefspapier oder dünner Pappe, der an seiner Spitze mit einer kleinen Oeffnung versehen ist. Die Benzoesäure verdampft und sublimirt sich wieder in dem *Conus* in glänzenden Nadeln. Man setzt die Operation bei beständig gelinder Wärme solange fort, bis sich endlich trotz einem stärkern Hitzgrad keine weifsen Dämpfe mehr bilden. — In diesem Zustande enthält die Benzoesäure, obwohl sie rein weifs aussieht, ätherisches Oel aus dem Benzoeharz, welches ihr einen angenehm aromatischen Geruch ertheilt. Diese ätherisch-ölige Säure ist nicht nur nicht untauglich zum Arzneigebrauch, sondern von weit kräftigerer Wirkung als die reine, auf nassem Wege bereitete. Ja es läfst sich wohl mit Recht behaupten, dafs die ätherisch-ölige, aromatisch riechende Benzoesäure

allein wirksam sei, und mit dieser wurden auch die günstigen Beobachtungen der ältern Aerzte angestellt.

2) Gewinnung auf nassem Wege. — Die zwekmäfsigsten Methoden zur Bereitung der Benzoesäure auf nassem Wege scheinen die von Bucholz zu seyn, und diese liefern eine chemisch-reine Säure.

a) Man pulvert 16 Unzen Benzoeharz fein, mengt sie mit 28 Drachmen krystallisirtem kohlensaurem Natron, reibt das Gemeng mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei und kocht das Ganze, unter öfterm Umrühren, um das Zusammenklumpen des Harzes zu verhindern, gelinde während ungefähr 3 Stunden. Es bildet sich benzoesaures Natron, welches gelöst bleibt, die Kohlensäure des kohlensauren Natrons und das Harz des Benzoe werden frei. Man filtrirt nun, um das Harz zu trennen, und versetzt die filtrirte Lösung des benzoesauren Natrons solange mit Schwefelsäure, als noch ein weifser Niederschlag von Benzoesäure entsteht. Diese wird mit kaltem Wasser abgewaschen, hierauf in kochendem Wasser gelöst und krystallisirt. — Um die Säure vollkommen frei von ätherischem Oel zu erhalten löst man sie neuerdings in ungefähr 50 Theilen heifsem Wasser, kocht die Lösung mit thierischer Kohle, welche vorher durch verdünnte Salzsäure von ihren Salzen befreit wurde (S. 233), filtrirt und krystallisirt abermals.

b) Nach einem zweiten ebenfalls von Bucholz angegebenen Verfahren löst man 1 Theil Benzoeharz in 4 Theilen warmem Alkohol auf, filtrirt die Tinctur und verdünnt sie dann mit 12 Theilen destillirtem Wasser. Dadurch wird das Harz gefällt, die Benzoesäure aber bleibt gelöst. Man destillirt nun von diesem Gemeng den Alkohol ab, filtrirt die rükständige wäfsrige Flüssigkeit noch heifs zur Entfernung des Harzes, dampft sie ein und stellt sie ruhig in die Kälte hin. Die Benzoesäure krystallisirt. Die Krystalle werden wie vorhin durch Behandlung mit thierischer Kohle gereinigt.

Eigenschaften. — Die Benzoesäure krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und in Blättchen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmak im reinen Zustande; wie sie aber durch Sublimation erhalten wird von angenehm aromatischem Geruch und aromatisch-bitterm Geschmak. Sie röthet die Lakmustinctur schwach. Bei erhöhter Temperatur schmilzt sie und verflüchtigt sich in dichten weißen Dämpfen, welche eingeathmet sehr stark zum Husten reizen. Bei der Zersetzung in der Hitze liefert sie keine besonderen Produkte. An der Luft in flammende Kohlen gestreut verbrennt sie mit lebhafter Flamme. Die Benzoesäure löst sich schwer in Wasser auf, sie bedarf nach Lichtenstein 480 Theile kaltes und 24 Theile kochendes Wasser. In Alkohol aber löst sie sich leicht, nemlich nach Bucholz in ungefähr 2 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Alkohol. Auch in Aether ist sie ziemlich leicht löslich. — Die Benzoesäure widersteht der Wirkung der kräftigsten Mineralsäuren; sie wird selbst von konzentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure nur sehr wenig zersetzt. — Die benzoesauren Salze lassen sich besonders dadurch erkennen, daſs verdünnte Schwefelsäure Benzoesäure aus denselben abscheidet.

Bestandtheile. — Die Benzoesäure ist schon im krystallisirten Zustande wasserfrei und enthält nach Berzelius: 75,05 Kohlenstoff, 19,93 Sauerstoff, 5,02 Wasserstoff. — 15 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 12 Misch. Gew. Wasserstoff = 152,1468.

Anwendung. — Man gebraucht diese Säure, am Besten im sublimirten Zustande, bisweilen als Reizmittel der Respirations-Organe, auf welche sie gewiſs nur durch ihren Gehalt an ätherischem Oel wirkt. Manchmal läſst man auch ihre Dämpfe einathmen um Husten zu erregen.

Benzoesäure: Blaise de Vigenère, du feu et du sel. Paris 1608. — Scheele, Opusc. II. 23. — Bucholz, Taschenbuch f. Scheidekünstler. 1810. 50; ferner: Theorie und Praxis, 2te Aufl. I. 377. — Berzelius, Schweigg. Journ. XI. 301 und Lehrb. I. 579.

Talgsäure.

Stearinsäure. Margarinsäure *).

Bereitung. — Man gewinnt diese Säure, welche CHEVREUL entdekte und die sich bei der Seifenbereitung, bei der troknen Destillation der meisten Pflanzen- und thierischen Fette und beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure oder Schwefelsäure erzeugt, aus der Seife. Zu diesem Zweke wird nach BRACONNOT die Oel- oder Talgseife, welche ein Gemeng von talgsaurem und ölsaurem Natron ist, in heifsem Wasser gelöst und die Lösung solange mit erwärmter verdünnter Salzsäure versetzt als sich noch ein Niederschlag bildet. Dieser besteht aus Talgsäure mit Oelsäure gemengt und die Flüfsigkeit enthält Chlornatrium (Kochsalz). Man wascht den Niederschlag mit heifsem Wasser aus und löst ihn in ungefähr gleichen Theilen kochendem Alkohol. Diese Lösung wird noch heifs filtrirt und ruhig zum Erkalten hingestellt. Es scheiden sich Krystalle von Talgsäure ab; gemengt mit noch etwas Oelsäure. Um diese zu entfernen wird die Talgsäure abermals in Weingeist gelöst und umkrystallisirt. — Die bei der ersten Krystallisation der Talgsäure erhaltene Mutterlauge ist eine Lösung von Oelsäure mit einer kleinen Quantität Talgsäure. Man erhält die Oelsäure hinreichend rein, indem man die Flüssigkeit etwas eindampft, dann in die Kälte hinstellt, wodurch Talgsäure krystallisirt. Diese Operation wiederhohlt man bis sich keine Talgsäure mehr ausscheidet, und destillirt dann den Alkohol vollständig ab. Die Oelsäure bleibt als ölige Flüfsigkeit zurük.

---

*) CHEVREUL unterscheidet die Stearinsäure von der Margarinsäure. Diese beiden Säuren kommen aber in allen wichtigen Characteren mit einander überein, aufser im Schmelzpunkt. Die Stearinsäure schmilzt bei 75° und die Margarinsäure bei 60°. Ihre Bestandtheile sind fast genau dieselben und ihre Salze haben ganz die nemliche Zusammensetzung. — Es ist daher wohl richtiger diese Säuren für identisch zu halten, oder höchstens eine derselben als eine Varietät anzusehen, analog den vielen Abarten, welche bei den neutralen Pflanzenstoffen vorkommen.

Eigenschaften. — Die Talgsäure krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Nadeln, die sich weich und fettig anfühlen, geruch- und geschmaklos und spez. leichter als Wasser sind. Sie schmilzt bei 60 — 66 — 75° und röthet im geschmolzenen Zustande und in Auflösung Lakmus; bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zersetzung. — Die Talgsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, aber leicht auflöslich in kochendem Alkohol und in Aether. — Mit den Basen bildet sie Salze, wovon im neutralen Zustande nur die von Kali, Natron und Ammoniak sich in Wasser lösen, die sauren aber sämmtlich unlöslich sind.

Bestandtheile. — Die unter dem Namen Stearinsäure von Chevreul beschriebene Talgsäure enthält nach diesem Chemiker: 79,963 Kohlenstoff, 7,463 Sauerstoff, 12,574 Wasserstoff. — 35 Misch. Gew. Kohlenstoff, 2 ½ Misch. Gew. Sauerstoff, 68 Misch. Gew. Wasserstoff = 334,9852.

Anwendung. — Man wendet die Talgsäure nicht im isolirten Zustande medizinisch an, häufig aber als Bestandtheil der Seife und der Bleipflaster.

Oelsäure.

Oleinsäure. Elainsäure.

Die Bereitung dieser ebenfalls von Chevreul entdekten Säure, welche sich gleichzeitig mit der Talgsäure bei der Seifen-Gewinnung und meistens auch bei der troknen Destillation vegetabilischer und thierischer Fette, dann beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure oder Schwefelsäure bildet, ist schon oben bei der Darstellung der Talgsäure angegeben worden.

Eigenschaften. — Gelbliche, ölartige Flüfsigkeit, von fettigem Geruch und Geschmak und spez. Gew. 0,898 bei 19°. Sie röthet die Lakmustinctur stark. Etwas unter 0° wird die Oelsäure fest, und bei einer der Siedhitze sich

nähernden Temperatur verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zerlegung. Sie ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol auch in der Kälte, und in Aether. — Sie bildet analog der Talgsäure nur mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche neutrale Salze; ihre sauren Salze sind alle in Wasser unlöslich.

Bestandtheile. — 81,32 Kohlenstoff, 7,59 Sauerstoff, 11,09 Wasserstoff, nach CHEVREUL. — 35 Kohlenstoff, 2½ Sauerstoff, 58 Wasserstoff = 328,7412.

Die Anwendung der Oelsäure ist dieselbe, wie jene der Talgsäure.

Talg- und ölsaure Salze.

Von den Salzen der Talg- und Oelsäure ist ein Gemeng von talg- und ölsaurem Natron unter dem Namen medizinische Seife offizinell, und ein Gemeng von talg- und ölsaurem Bleioxyd unter der Benennung Bleipflaster.

Medizinische Seife.

Sapo medicatus.

Geschichte. — Bis auf die neuern Zeiten glaubte man, dafs die Seifen und Bleipflaster Verbindungen eines Alkalis mit unzerlegtem fettem Oel oder thierischem Fett seien. CHEVREUL zeigte aber im J. 1813, dafs bei der Saponification und Bleipflaster-Bildung die Fette zersetzt und in Säuren verwandelt werden, welche sich mit der Base verbinden, dafs also Seifen und Bleipflaster als wahre Salze angesehen werden müssen.

Bereitung. — Man verschafft sich zuerst eine Lösung von Aetznatron (Natron-Lauge), die so konzentrirt ist, dafs sie 36° auf dem Areometer von BEAUMÉ für schwere Flüssigkeiten zieht, oder ein spez. Gew. von 1,34 besizt. Man reibt nun einen Theil dieser frisch bereiteten (von kohlensaurem Natron freien) Aetznatron-Lauge mit zwei Theilen reinem Olivenöl (Provenceröl) zusammen, und rührt das Gemeng bei gelinder die Siedhitze des Wassers nicht übersteigender Wärme (z. B. wie GEIGER räth im

Wasserbade) mit einem hölzernen Spatel während ein Paar Stunden fleiſsig um, bis die Masse eine dike seifenartige Consistenz angenommen hat. Dann bringt man sie in die gehörigen Formen und läſst sie an einem warmen Orte austroknen.

Theorie. — Das Olivenöl enthält zwei neutrale Fettarten, Talgfett und Oelfett. Bei der Verseifung verwandeln sich diese in Talgsäure und Oelsäure, welche mit dem Natron in Verbindung tretten und in eine neutrale süſse Substanz, das Oelsüſs (Glycerin), das in dem Wasser der Natronlauge gelöst bleibt. — Das Gewicht der Talgsäure, Oelsäure und des Oelsüſses zusammengenommen ist gröſser als das Gewicht des Oels vor der Verseifung. Die atmosphärische Luft trägt nichts zu diesem Prozesse bei; er erfolgt so gut in verschlossenen als in offenen Gefäſsen. Die Gegenwart von Wasser aber ist zur Verseifung nothwendig. — Aus diesen von CHEVREUL ausgemittelten Thatsachen läſst sich nun die Verwandlung der neutralen Fette, nach dem genannten Chemiker, auf folgende Art erklären: Das Natron veranlaſst, nach dem Gesetze der prädisponirenden Verwandtschaft, die neutralen Fette des Olivenöls sich in Talgsäure und Oelsäure umzuwandeln. Die Zusammensetzung des Talgfetts und Oelfetts ist von der Art, daſs wenn eine gewisse Menge ihres Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Wasserstoffs sich mit einander vereinigen jene beiden Fettsäuren entstehen. Der zurükbleibende Theil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nimmt nun aus dem Wasser Sauerstoff und Wasserstoff auf, und wird hiedurch zu Oelsüſs. Dadurch also, daſs zu den Elementen des Talgfetts und Oelfetts die Elemente des Wassers kommen, erzeugen sich die Produkte der Verseifung. — Nach einer zweiten, aber wie mir scheint weniger annehmbaren Theorie, welche ebenfalls CHEVREUL aufstellte, enthält das Olivenöl keine neutralen Fettarten, sondern es ist eine Verbindung von schon gebildeter Talgsäure und Oelsäure mit wasserfreiem Oelsüſs, also ein

Salz. Wirkt nun das Natron auf diese Verbindung, so vereinigt es sich direkt mit den beiden Säuren, das Oelsüfs wird frei und nimmt zugleich Wasser auf, es bildet ein Hydrat:

Eigenschaften. — Die medizinische Seife ist im reinen Zustande weifs, frisch bereitet von bekannter eigenthümlicher Consistenz, nicht schmierig anzufühlen. Sie hat einen schwachen, besondern, jedoch nicht ranzigen Geruch und einen widerlichen, dabei milden, nicht scharfen oder ätzenden Geschmak. An der Luft troknet die Seife bekanntlich aus und erhält dadurch eine ziemliche Härte. Sie löst sich leicht in Wasser, zumal in heifsem, und in Alkohol. Eine Lösung von 1 Theil medizinischer (oder spanischer) Seife in einem Gemeng von 3 Theilen rectificirtem Weingeist und 1 Theil Rosenwasser bildet den Seifengeist (*Spiritus saponatus*) der preufs. Pharm. — Die Seifen-Lösung wird durch die meisten Säuren niedergeschlagen, indem sich ein neues Natron-Salz, oder Chlornatrium, Bromnatrium u. s. w. erzeugt und ein Gemeng von Talg- und Oelsäure ausgeschieden wird. Alle Metallsalze, mit Ausnahme jener des Kalis und Natrons, bilden in der Seifen-Lösung Niederschläge, welche neue talg- und ölsaure Salze sind. Aus diesem Grunde wird die Seife auch von gemeinem hartem, Kalksalze enthaltendem Wasser, von fast allen Mineralwassern, und von Meerwasser gefällt. Kochsalz- und Salmiak-Lösung bilden in der Auflösung der Seife einen Niederschlag, welcher nach Hermann dadurch entsteht, dafs jene Salze Wasser aus der Seifen-Lösung anziehen. Der Niederschlag löst sich bei starker Verdünnung mit destillirtem Wasser vollständig wieder auf.

Bestandtheile. — Die medizinische Seife enthält veränderliche Quantitäten von talgsaurem und ölsaurem Natron und von Wasser. Das ölsaure Natron prädominirt darin immer in hohem Grade. Braconnot fand in einer reinen, aus Olivenöl und Natron bereiteten, Marseiller-Seife: 59,20 Oelsäure, 9,20 Talgsäure, 10,24 Natron, 21,36 Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht die medizinische Seife ziemlich häufig als gelindes Reizmittel des Lymphsystems und der Unterleibsorgane, als sog. auflösendes Mittel. — Sie darf zu diesem Zweke weder mit freiem (kohlensaurem) Natron noch mit Oel verunreinigt sein, was sich schon durch die Prüfung ihrer physischen Eigenschaften ausmitteln läfst.

Die spanische oder alicantische und die venetianische Seife (*Sapo hispanicus*, *alicantinus*, *venetus*), dann die Marseiller-Seife, welche im Grofsen bereitet im Handel vorkommen, werden ebenfalls aus Aetznatron und Olivenöl verfertigt, sind aber gewöhnlich nicht so rein wie die medizinische Seife. Sie können indessen sehr gut zum directen äufserlichen Gebrauche und zur Darstellung des Seifengeistes, des Seifenpflasters, des Opodeldoc und des *Balsamum vitae externum* verwendet werden.

Die Hausseife (*Sapo domesticus*) bereitet man bekanntlich mit thierischem Talg. Dieser wird in Deutschland gewöhnlich zuerst mit Aetzkali-Lösung gekocht und dadurch eine Kali-Seife gebildet. Man verwandelt dieselbe, welche wegen ihrer weichen schmierigen Beschaffenheit nicht direct angewendet werden kann, durch Zusatz von Kochsalz in eine Natron-Seife. Hiebei erzeugt sich talg- und ölsaures Natron und Chlor-Kalium. Die Kali-Seife und das Kochsalz tauschen also ihre Bestandtheile wechselseitig aus. In neuern Zeiten wird bei uns die Hausseife manchmal auch direct durch Kochen von Talg mit Aetznatron gewonnen. — Die Eigenschaften der Hausseife sind, abgesehen von ihren bekannten äufsern Characteren, im Wesentlichen dieselben, wie jene der medizinischen Seife. — Man gebraucht sie in der Heilkunde meistens nur äufserlich zu Bädern und Umschlägen; bei Vergiftungen jedoch, weil sie überall schnell angewandt werden kann, als Brechmittel und einhüllendes Mittel; dann bei Vergiftungen mit Säuren und mit Metallsalzen als wirkliches Gegengift, indem sie die erstern unter Abscheidung von (wenig schädlicher) Talg- und Oelsäure

neutralisirt, und mit den letztern neue unlösliche und dadurch unschädliche talg- und ölsaure Metallsalze bildet. — In der Pharmacie wird auch die Hausseife zur Bereitung des sog. Opodeldoc-Balsams benützt.

Die Mandel- und Cacao-Seife, aus Mandelöl oder Cacaobutter und Aetznatron, sind jetzt fast ganz obsolet.

Bleipflaster.

Man unterscheidet zum medizinischen Gebrauche jetzt noch zwei Varietäten von Bleipflastern, welche im Wesentlichen mit einander übereinkommen, d. h. beide Gemenge von talg- und ölsaurem Bleioxyd sind.

a) Einfaches Bleiglätte-Pflaster. Einfaches Diachylon-Pflaster. — *Emplastrum Lithargyri s. Diachylon simplex.* — Zur Bereitung dieses Pflasters werden 5 Theile Bleiglätte mit 9 Theilen Baumöl unter beständigem Umrühren und unter Zutröpfeln von Wasser solange gekocht, bis die Masse die gehörige Consistenz angenommen hat. — Die Theorie der Operation ist dieselbe wie jene der Verseifung und hieraus erklärt sich der Zwek des Wasser-Zusatzes.

b) Bleiweifs-Pflaster. — *Emplastrum Cerussae. Emplastrum album coctum.* — Nach der Methode von Bucholz gewinnt man das Bleiweifs-Pflaster am zweckmäfsigsten durch Kochen eines Gemengs von 18 Theilen reinem, von fremden Zusätzen freiem, Bleiweifs (Schieferweifs) und 6 Theilen Bleiglätte, beide sehr fein gepulvert, mit 18 Theilen Olivenöl und ½ Theil Wasser unter Umrühren und Nachtröpfeln von Wasser wie bei der vorigen Operation, bis die Mischung die gehörige Pflaster-Consistenz erhalten hat. — Nach Berthollet, Thenard und R. Brandes kann man auch dieses Pflaster sehr einfach dadurch erhalten, dafs man eine Auflösung von medizinischer Seife, oder weifser Oelseife aus dem Handel, mit Bleizuker-Lösung niederschlägt, wobei sich talg- und ölsaures Bleioxyd fällt,

und essigsaures Natron gelöst bleibt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getroknet, gelinde erwärmt und zusammengeknetet.

Das Bleipflaster ist eine in der Kälte ziemlich harte und brüchige, bei gelinder Wärme aber weiche zähe Masse. Es erweicht sich schon in der Händewärme und läſst sich dann kneten, malaxiren, und aufstreichen. In der Form des Bleiglätte-Pflasters ist es gelblich oder graulich weiſs, als Bleiweiſs-Pflaster aber rein weiſs. Es löst sich weder in Wasser noch in Alkohol und wird von Säuren analog der Seife zersetzt. — Das meiste Bleiweiſs Pflaster der Offizinen enthält neben den Hauptbestandtheilen noch kohlensaures Bleioxyd beigemengt.

Man wendet das Bleipflaster theils für sich an, theils als *Constituens* mehrerer anderer Pflaster.

Talgsäure und Oelsäure: Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras. Paris. 1823. — Braconnot, Ann. de Chim. XCIII. 250.

Seifen und Bleipflaster: Chevreul, Recherches wie oben. — Vauquelin, Schweigg. Journ. XXXXVII. 186. — Hermann, ebenda S. 196. — Berthollet, Mem. de l'acad. 1780. — Gusserow, Brandes Arch. XXVII; ferner: Kastn. Arch. f. Chem. u. Meteorlog. I. 69. — R. Brandes, dessen Arch. XXVIII. 82.

Die übrigen Pflanzen-Säuren, welche noch dieser Ordnung angehören, haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung; ich begnüge mich daher sie namentlich aufzuführen.

Es sind folgende:

Die Roccelsäure, welche nach Heeren in *Roccella tinctoria* vorkömmt; die Caincasäure, in der Caincawurzel von *Chiococca racemosa;* die Ricinussäure, Perlsäure (Margaritsäure) und ölige Säure (Elaïdsäure), alle drei Producte der Verseifung und troknen Destillation des Ricinusöls; die Kamphersäure und Korksäure, die sich beim Erhitzen des Kamphers und des Korkholzes mit Salpetersäure bilden.

IV. Stikstoffhaltige Pflanzensäuren.

Unter den vegetabilischen Säuren, welche Stikstoff in ihrer Mischung enthalten; nimmt die Blausäure in medizinischer Hinsicht bei weitem die wichtigste Stelle ein. Obwohl diese Säure nach ihrem natürlichen Vorkommen in den Gattungen *Prunus* und *Amygdalus*, in welchen sie sich durch organische Thätigkeit bildet, mit vollem Rechte zu den vegetabilischen Säuren gezählt werden kann, so schien es doch der systematischen Uebersicht wegen zwekmäfsiger, sie zu den Cyan-Verbindungen zu stellen, wo sie auch (S. 250) abgehandelt ist.

Eine zweite hieher gehörige, aber nicht offizinelle Säure ist die Asparaginsäure, welche sich nach Plisson beim Kochen von Asparagin mit Bleioxyd-Hydrat und Wasser erzeugt.

Zu den stikstoffhaltigen Pflanzen-Säuren rechnete man früher noch: die Kohlenstikstoff-Säure, welche sich nach Liebig bei der Erhitzung von Indigo, Seide und Aloe mit Salpetersäure bildet, und die Indigsäure eine zweite, von Buff bei der Behandlung des Indigs mit Salpetersäure erhaltene Säure. — Wœhler hat es aber höchst wahrscheinlich gemacht, dafs die Kohlenstikstoff-Säure keine einfache unmittelbare organische Substanz sei, sondern eine Verbindung von Salpetersäure oder salpetriger Säure mit einem organischen Stoff. Dadurch wird auch die Existenz der Indigsäure als unmittelbare Substanz problematisch.

Bevor wir zu der zweiten Klasse der Pflanzenstoffe übergehen, will ich noch eine Reihe von vegetabilischen Säuren anführen, deren Eigenthümlichkeit zweifelhaft ist, weil sie bis jetzt nicht mit der gehörigen Ausführlichkeit und Genauigkeit untersucht wurden. Ich zähle diese Säuren blofs namentlich, in alphabetischer Ordnung, auf mit einer kurzen Angabe, wo sie vorkommen, oder wie sie sich bilden sollen und mit Uebergehung einiger, von denen man fast nichts als den Namen kennt.

Zweifelhafte Pflanzen-Säuren.

Aconitsäure, in *Aconitum Napellus* und *paniculatum.* Anemonsäure, in *Anemone nemorosa*, *Pulsatilla* und *pratensis.* Atropasäure, in *Atropa Belladonna.* Baldriansäure, in *Valeriana officinalis.* Caffeesäure und Caffee-Gerbestoffsäure in den Caffeebohnen. Chinovasäure, in der unter dem Namen *China nova* bekannten unächten Chinasorte. Coccogninsäure, in den Samen von *Daphne Gnidium.* Daturasäure, in *Datura Stramonium.* Ellagsäure (*Acide ellagique*) bei der faulen Gährung der Galläpfel gebildet. Feldahornsäure, im Safte des *Acer campestre.* Flechtensäure, in *Lichen islandicus.* Grünsäure, in den natürlichen Familien der Cynareen, Eupatorinen, Radiaten, Cichoreen, Aggregaten, Valerianeen und Caprifolien; besonders häufig in der Wurzel von *Scabiosa succisa.* Jatrophasäure (Crotonsäure) in *Jatropha Curcas* und *Croton Tiglium.* Igasursäure, in *Strychnos Nux vomica*, *Strychnos Ignatii* und *colubrina.* Krameriasäure, in der Ratanhiawurzel, von *Krameria triandra.* Lattichsäure, in *Lactuca virosa.* Menispermsäure (nach den neuen Untersuchungen von Boullay) in den Früchten von *Menispermum Cocculus.* Pilzsäure (verschieden von Schwammsäure) in mehreren Schwämmen. Sabadillsäure, in dem Samen von *Veratrum Sabadilla.* Schierlingsäure, in *Conium maculatum.* Stoklaksäure, in der unter dem Namen Stoklak bekannten Varietät des *Gummi Laccae.* Tannen- und Fichtensäure, im Harze von *Pinus Abies* und *Pinus maritima* oder *Pinaster.* Zukersäure, bei der Behandlung des Zukers mit Salpetersäure neben der Kleesäure gebildet.

Endlich führe ich noch einige Pflanzensäuren an, deren Eigenthümlichkeit durch bestimmte Versuche widerlegt ist, oder von welchen man mit gröfster Wahrscheinlichkeit aus ihren Eigenschaften schliefsen kann, dafs sie nicht eigenthümlich sind. Ich nenne von diesen Säuren nur

solche, welche man noch bisweilen in neuern Lehrbüchern findet:

Aethersäure (Lampensäure), bei der Zersetzung des Aether- und Alkohol-Dampfes in Berührung mit glühendem Platin gebildet; ein Gemeng von Essigsäure mit brenzligem Oel. — Rhabarbarsäure von Henderson; nach Lassaigne Gemeng von Kleesäure und Aepfelsäure. — Schwefel-Senfsäure, im Senfsamen; nach Pelouze Schwefelblausäure. — Solansäure, in den *Solanum* Arten, besonders den Früchten von *Solanum nigrum*; höchst wahrscheinlich nur Aepfelsäure. — Zuminsäure (Nancysäure) soll sich bei der sauren Gährung des Runkelrübensaftes, des Reises, der Erbsen, Bohnen u. s. w. erzeugen; ohne Zweifel unreine Essigsäure.

Zweite Classe.

Pflanzen-Basen.

Die Charactere, welche den Salzbasen überhaupt zukommen (S. 46), zeichnen auch jene des organischen Reiches aus. Die meisten derselben reagiren schwach alkalisch, man hat sie daher auch Pflanzen-Alkalien oder vegetabilische Alkaloide genannt. Da aber den organischen Salzbasen die übrigen Charactere eines Alkalis, der scharfe Geschmak und die Löslichkeit im Wasser ganz oder zum Theil mangeln, und da auch einige keine alkalische Reaction zeigen, so scheint die Benennung Pflanzen-Basen zwekmäfsiger.

Die meisten Pflanzen-Basen besitzen sowohl in der Bereitung als in ihren Eigenschaften grofse Aehnlichkeit unter einander. Es läfst sich daher eine allgemeine Geschichte dieser Körper geben, welche hier besonders darum nützlich sein dürfte, weil sie uns auch mit den Haupt-Characteren der nicht direct offizinellen, aber doch in Arzneimitteln vorkommenden Pflanzen-Basen bekannt macht.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung der ersten Pflanzen-Base, des Morphins, machte Sertürner im Jahr 1816. Nachdem hiedurch die Bahn eröffnet war, beschäftigten sich mehrere Chemiker mit Untersuchungen über diese neue Classe von organischen Körpern, mit dem ausgezeichnetsten Erfolge Pelletier und Caventou. Die meisten und genauesten Analysen über die elementaren Bestandtheile der vegetabilischen Basen erhielten wir von Pelletier und Dumas und von Liebig. — Man trifft die organischen Basen ziemlich häufig verbreitet in der Natur an, und zwar in Pflanzen aus den verschiedensten natürlichen Familien und daher von der mannigfaltigsten Wirkung auf den Organismus. Die meisten derselben sind Hauptbestandtheile sehr kräftig wirkender Arzneimittel und heftiger Gifte. Die Pflanzen-Basen kommen nie im isolirten, freien Zustande in den Vegetabilien vor, sondern immer mit Säuren verbunden, als Salze und meistens als saure Salze.

Bereitung. — Zur Darstellung der Pflanzen-Basen befolgt man im Allgemeinen vier Hauptmethoden, die jedoch in manchen einzelnen Fällen Modificationen erleiden.

1) Man verschafft sich zuerst ein sehr konzentrirtes Dekokt des Pflanzentheils, aus dem die Basis erhalten werden soll. Dieses wird dann mit einem Ueberschufs von gebrannter Bittererde unter Umrühren anhaltend gekocht. Die Bittererde hat gröfsere Verwandtschaft zu den Säuren als die Pflanzen-Basen. Sie vereinigt sich daher mit der Säure, womit die organische Base verbunden war und scheidet diese aus, welche sich fällt, da sie fast immer unlöslich oder sehr schwer löslich im Wasser ist. Der Bodensatz in dem Gefäfse enthält also die Basis, dann aufser ihr noch überschüssige Bittererde und organische Substanzen, Farbstoff u. s. w. Man sammelt diesen Bodensatz auf dem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und behandelt ihn hierauf mit kochendem konzentrirtem Alkohol. Dieser löst die Pflanzen-Base und den Farbstoff, wirkt aber nicht auf die

Bittererde. Um nun die Base von dem Farbstoff zu trennen, wird die alkoholische Lösung mit thierischer Kohle gelinde gekocht, noch heifs filtrirt, eingedampft und krystallisirt. Wenn die Krystalle der Pflanzen-Base nicht rein weifs sind, müssen sie neuerdings in kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt werden.

2) Der fein gepulverte Pflanzentheil wird mit Wasser ausgekocht, das mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist. Dadurch läfst sich die Basis kräftiger ausziehen als durch blofses Wasser, indem sie ein sehr leicht lösliches saures schwefel- oder salzsaures Salz bildet. Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Eindampfen konzentrirt und vorsichtig mit gepulvertem gebranntem Kalk versetzt, bis sie schwach alkalisch reagirt. Dieser zerlegt das neue Salz der Pflanzen-Base; es entsteht schwefelsaurer Kalk oder Chlorcalcium und die Basis wird niedergeschlagen. Sie findet sich also ebenfalls wieder im Bodensatz neben Farbstoff u. s. w. Man wäscht nun diesen Bodensatz mit kaltem Wasser aus, behandelt ihn mit kochendem Alkohol, welcher wie vorhin die Base und Farbstoff löst, entfärbt die Lösung durch thierische Kohle, dampft ein und krystallisirt wie bei der ersten Methode.

3) Man kocht zuerst den Pflanzentheil wie bei der ersten Methode mit Wasser, oder aber wie bei dem zweiten Verfahren mit sehr stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aus und dampft das Dekokt ein. Hierauf versetzt man es mit Ammoniak, oder bisweilen mit Aetzkali, solange noch ein Niederschlag entsteht. Das Ammoniak oder Kali verbinden sich mit der Säure, womit die Pflanzen-Base vereinigt war, und scheiden diese im isolirten Zustande ab. Der Niederschlag enthält nun die Basis, ferner Farbstoff und öfters noch andere organische Stoffe, dann nicht selten Kalk- und Bittererde-Salze. Dieses Gemeng wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf mit Alkohol gekocht, welcher die Basis mit Farbstoff u. s. w. löst, und diese Lösung weiter wie bei der ersten Methode behandelt.

4) Nach diesem weniger häufig angewandten Verfahren wird das blofs mit Wasser bereitete Dekokt der Pflanze, deren organische Base abgeschieden werden soll, mit einer Lösung von einfach essigsaurem Bleioxyd (Bleizuker) gefällt. Der Niederschlag enthält Verbindungen von verschiedenen organischen Stoffen und von Säuren mit Bleioxyd und die Flüssigkeit über demselben die Pflanzen-Basis als essigsaures Salz. Man filtrirt und leitet in diese Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, um den Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd als Schwefelblei zu entfernen. Ist diefs geschehen, so wird neuerdings filtrirt, das Filtrat eingedampft und daraus endlich die Basis nach einer der drei vorigen Methoden dargestellt. — Diese Bereitungsart ist weitläufiger als die übrigen, sie verdient jedoch besonders in dem Falle empfohlen zu werden, wo die Trennung der Pflanzen-Base vom Farbstoff und andern organischen Substanzen Schwierigkeiten verursacht. Diese letztern Stoffe werden nemlich gröfstentheils bei dem Zusatz des essigsauren Bleis niedergeschlagen.

Eigenschaften. — Die Pflanzen-Basen sind fest, im reinen Zustande farblos oder weifs und meistens krystallinisch, bisweilen jedoch nur in Form eines weifsen Pulvers. Sie besitzen keinen Geruch, und meistens einen bittern oder öfters einen scharfen Geschmak. An der Luft bleiben sie unverändert. Bei erhöhter Temperatur verflüchtigen sie sich nicht oder höchstens in sehr geringer Quantität und unter theilweiser Zersetzung, wobei sie stikstoffhaltige Produkte liefern. In Wasser sind die Pflanzen-Basen gewöhnlich unlöslich oder doch sehr schwer löslich, obwohl sie fast immer nicht ohne Geschmak sind. In Alkohol dagegen und häufig auch in Aether lösen sie sich mehr oder weniger leicht auf. Sie haben dieses Verhalten gegen die Lösungsmittel mit den organischen Substanzen gemein, welche Ueberschufs von Wasserstoff enthalten, und nach den bisherigen Analysen findet sich auch in den vegetabilischen Basen überschüssiger Wasserstoff. Ihre Lösungen reagiren

in der Regel schwach alkalisch, sie bläuen durch verdünnte schwächere Säuren geröthetes Lakmus und bräunen auch meistens Kurkuma. — Zu den Säuren haben die Pflanzen-Basen grofse Verwandtschaft. Sie folgen in der Affinitäts-Reihe gleich auf die unorganischen Alkalien, das Ammoniak und die Bittererde; sie werden daher von diesen Stoffen aus ihren Verbindungen ausgeschieden, zeigen aber gröfsere Verwandtschaftskräfte als die Erden, mit obiger Ausnahme, und, wie es scheint, als die Metalloxyde der dritten Classe. Die Pflanzen-Basen können gewöhnlich die sauren Eigenschaften der kräftigsten Säuren vollkommen abstumpfen und neutrale Salze im ältern Sinne des Wortes erzeugen; doch sind einige nur fähig, immer sauer reagirende Salze zu bilden. Die Salze der Pflanzen-Basen enthalten sehr kleine Quantitäten von Säure gegen eine auffallend grofse Menge der Basis. — Alle bis jetzt analysirten vegetabilischen Basen zeigten einen nicht unbeträchtlichen Gehalt von Stikstoff in ihrer Mischung, dann Sauerstoff, überschüfsigen Wasserstoff und sehr viel Kohlenstoff.

Anwendung. — Man gebraucht die Pflanzen-Basen sehr selten im freien, isolirten Zustande, weil sie wegen ihrer Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit keine gehörig kräftige Wirkung äufsern können. In ihren auflöslichen Salzen aber gehören einige zu den wichtigsten Arzneimitteln und andere haben bedeutendes Interesse für Medizin als Hauptbestandtheile roher, häufig angewandter Arzneistoffe.

Da die Pflanzen-Basen in ihren chemischen Eigenschaften sehr nahe mit einander übereinkommen, sich aber durch ihre physiologischen Charactere, d. h. durch die Wirkung auf den Organismus wesentlich von einander unterscheiden; so scheint es am zwekmäfsigsten, zumal für medizinische Chemie, diese Basen nach ihrer Wirkungsart einzutheilen. Nach diesem Prinzip zerfallen sie in folgende vier Ordnungen:

1) Narkotische. 2) Auf das Rückenmark wirkende. 3) Scharfe. 4) Tonische Pflanzen-Basen.

I. Narkotisch wirkende Pflanzen-Basen.

Die Stoffe dieser Ordnung zeichnen sich in physiologischer Hinsicht besonders dadurch aus, dafs sie die Thätigkeit des Gehirns und Nervensystems bedeutend herabstimmen, und dadurch Schlafsucht, Betäubung (Narkotismus) erregen.

Morphin.

Morphium. — *Morphina. Morphinum. Morphium.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs Sertürner 1816 diese Pflanzen-Base entdekte. Schon im Jahr 1804 hatte er sie zwar dargestellt, allein die Entdekung blieb unbeachtet, bis Sertürner im Jahr 1816 eine zweite ausführlichere Arbeit über diesen Stoff bekannt machte. Später wurde das Morphin von vielen Chemikern untersucht, von welchen ich besonders Robiquet, Merk, Wittstock und Duflos nenne. — Man findet diese Basis im Opium, dem eingetrokneten Safte der unreifen Samenkapseln des im Orient gepflanzten *Papaver somniferum*, als mohnsaures Morphin. In derselben Verbindung kömmt das Morphin auch in den grünen Samenkapseln des einheimischen angebauten Mohns vor. Auch im Extracte der Blumen von *Papaver Rhoeas* finden sich nach Chevallier Spuren von Morphin, was jedoch Riffard widerspricht. (*Journ. de Pharm. XVI.* 547.)

Bereitung. — Das Morphin kann nach jeder der vier bei der allgemeinen Geschichte der Pflanzen-Basen angeführten Methoden dargestellt werden. Es sind hiezu nur noch folgende Bemerkungen nöthig: Statt eines Opium-Dekokts wendet man das wässrige Opium-Extract an, zieht dieses mit kaltem Wasser aus, dampft dann allenfalls diese Auszüge ein, um sie konzentrirter zu machen, und behandelt die Flüssigkeit auf die bekannte Weise. Die Ursache dieses Verfahrens ist der Harz-Gehalt des Opiums. Dieses Harz wird bei der Lösung des Opiums in heifsem Wasser in viel gröfserer Menge in der Flüssigkeit suspendirt, als

bei der Behandlung des Extracts mit kaltem Wasser. Das Harz setzt sich im ersten Fall mit dem Morphin ab und erschwert die Reinigung desselben. — Aus dem nemlichen Grunde ist es zwekmäſsig, wenn das Morphin durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure ausgezogen wird, nur Digestionswärme statt Siedhitze anzuwenden. — Wird das Morphin durch Ammoniak gefällt, so muſs man sich wohl hüten, einen Ueberschuſs von Ammoniak zuzusetzen, weil das Morphin darin löslich ist. Man mischt also nur solange Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit ganz schwach alkalisch reagirt. Dieselbe Vorsichtsmaſsregel ist bei einer etwaigen Fällung mit Kali oder Kalk nöthig, da sich das Morphin auch darin auflöst. — Die nach diesen Bereitungsarten erhaltenen Krystalle sind noch nicht rein, wenn sie auch vollkommen weiſs aussehen. Sie enthalten nemlich noch eine zweite im Opium vorkommende Pflanzen-Base, das Narkotin. Um diese zu trennen, kann man sich folgender Methoden bedienen: Man pulvert das Narkotin haltende Morphin und zieht es bei gelinder Wärme zu wiederholtenmalen mit reinem (Alkohol freiem) Aether aus. Dieser löst das Narkotin vollständig, wirkt aber nur wenig auf das Morphin. Der Rükstand dieses letztern wird dann neuerdings in der nöthigen Menge kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Wenn man das Opium schon vor der Bereitung des Morphins mit Aether auszieht, so löst dieser das Narkotin und man erhält dann das Morphin bei der Krystallisation rein, ohne daſs eine weitere Behandlung nöthig ist. — Ein anderes Verfahren das Narkotin zu entfernen besteht darin, daſs man das gepulverte unreine Morphin in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung eindampft und zum Krystallisiren hinstellt. Es scheidet sich bloſs salzsaures Morphin aus, das unkrystallisirbare salzsaure Narkotin bleibt in der Mutterlauge. Man preſst die Krystalle des Morphinsalzes zwischen Leinwand oder feinem Flieſspapier aus, statt sie zu waschen, da sie leicht löslich sind; löst sie dann in Wasser auf und fällt das Morphin durch Ammoniak. — Wittstock beob-

achtete, dafs das Narkotin aus seiner Lösung durch Kochsalz abgeschieden wird. Er räth daher zur Bereitung des reinen Morphins das Opium mit salzsaurem Wasser zu digeriren, in der Flüssigkeit gegen 1 Theil des angewandten Opiums 4 Theile Kochsalz aufzulösen, und sie nun ruhig bei Seite zu stellen, wodurch ein grofser Theil des Narkotins sich zu Boden setzt. Aus der überstehenden Lösung fällt er dann das Morphin mit Ammoniak und verfährt weiter auf die gewöhnliche Art. Die Krystalle des Morphins enthalten übrigens noch etwas Narkotin und müssen daher von demselben durch Aether oder Salzsäure befreit werden.

Eigenschaften. — Weifse glänzende Nadeln oder vierseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, ohne Geruch und trotz der Schwerlöslichkeit von bitterm Geschmak. Das Morphin schmilzt leicht bei erhöhter Temperatur und liefert bei der Zersetzung in der Wärme die gewöhnlichen Produkte stikstoffhaltiger organischer Substanzen. Es löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und bedarf nach Merk 500 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Auch in Aether ist es fast ganz unlöslich. Dagegen löst sich das Morphin nicht schwierig in Alkohol auf, und zwar nach Pettenkofer in 40 Theilen kaltem und in 30 kochendem absolutem Alkohol. Die Lösung reagirt ziemlich stark alkalisch. — Mit den Säuren bildet diese Pflanzen-Base vollkommen neutral reagirende und fast nur auflösliche Salze. — Endlich zeichnet sich das Morphin noch durch folgendes Verhalten aus: Salpetersäure färbt es zuerst safrangelb, dann dunkelroth. In Ammoniak, Kali, Natron, Kalk- und Barytwasser ist es auflöslich; Säuren, selbst Kohlensäure bei dem Aussetzen der Lösung an die Luft, scheiden das Morphin wieder ab. Durch eine Lösung von dreifach Chloreisen in Wasser färbt es sich schmutzig blau; die Farbe verschwindet wieder durch Zusatz von Säuren oder Weingeist. Setzt man zu einer Auflösung von Jodsäure auch nur eine Spur von reinem Morphin oder einem Morphin-Salz, so scheidet sich nach Serullas Jod

aus und die Flüssigkeit färbt sich gelb, oder bei mehr Morphin braun. Die übrigen Pflanzen-Basen zeigen diese Reaction nicht; sie werden dagegen von Jodsäure mit grofser Empfindlichkeit als unlösliche jodsaure Salze niedergeschlagen.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Pelletier und Dumas, die nahe mit der neuern von Liebig übereinstimmt, enthält das Morphin: 72,02 Kohlenstoff, 14,84 Sauerstoff, 7,61 Wasserstoff, 5,53 Stikstoff. — 34 Misch. Gew. Kohlenstoff, 6 Misch. Gew. Sauerstoff, 36 Misch. Gew. Wasserstoff, 2 Misch. Gew. Stikstoff = 360,0644. — Nach Liebig enthält ferner das krystallisirte Morphin 2 Misch. Gew. Krystallwasser.

Anwendung. — Im isolirten Zustande wird diese vegetabilische Base nicht medizinisch angewandt, da sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nur eine geringe Wirkung auf den Organismus äufsert. Desto wichtiger aber ist das Morphin als Bestandtheil des offizinellen essigsauren Morphins und des Opiums, welches dem Morphin gröfstentheils seine narkotischen Arzneikräfte verdankt. In der Pharmacie gebraucht man diesen Körper zur Darstellung des folgenden Präparates.

Essigsaures Morphin.

Morphina acetica. Morphium s. Morphinum aceticum.

Bereitung. — Reines Morphin wird gepulvert und in überschüfsiger verdünnter Essigsäure, z. B. in konzentrirtem Essig, der mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt ist, bei gelinder Wärme aufgelöst. Man dampft die Lösung etwas ein, setzt ihr dann noch ein Paar Tropfen Essigsäure zu und stellt sie zum freiwilligen Verdunsten an die Luft hin. Das essigsaure Morphin krystallisirt. Wenn die Mutterlauge keine Krystalle mehr liefert, so kann sie mit Vorsicht und gegen das Ende unter Zusatz von etwas Essigsäure zur Trokne abgedampft werden.

Eigenschaften. — Kleine weifse, geruchlose, sehr bitter schmeckende Nadeln, die im reinen Zustande voll-

kommen neutral reagiren. An der Luft giebt das Salz nach und nach einen Theil seiner Essigsäure ab, wird dadurch mit etwas freiem Morphin gemengt und löst sich nun nicht mehr vollständig in Wasser. Man setzt daher gewöhnlich, für den Fall, dafs ein solches essigsaures Morphin in der Offizine vorräthig wäre, der Lösung dieses Salzes einige Tropfen Essigsäure zu. Auch beim Eindampfen in der Wärme giebt das essigsaure Morphin einen kleinen Theil seiner Säure ab. In Wasser löst es sich leicht auf, etwas schwieriger in Alkohol und nicht in Aether. Die Lösung in Wasser wird von keiner Säure gefällt, selbst nicht von Gallussäure, wenn diese rein, d. h. vollkommen frei von Gerbestoff ist. Alkalien scheiden Morphin aus, dieses löst sich aber wieder im Ueberschufs des Alkalis. — Ohne Zweifel besteht dieses Salz aus gleichen Misch. Gew. Säure und Base.

Anwendung. — Das essigsaure Morphin findet eine häufige medizinische Anwendung als kräftiges narkotisches Mittel.

Verunreinigungen. — Eine sehr wichtige Verunreinigung dieses Salzes, weil sie die Wirkung desselben sehr verändert, ist die mit essigsaurem Narkotin. Man löst das unreine essigsaure Morphin in Wasser auf, dampft die Lösung zur Trokne ein, wobei das essigsaure Narkotin seine Essigsäure abgiebt, und zieht den Rükstand mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben erhält man das Narkotin. — Durch Fällung des essigsauren Morphins mit überschüfsigem Ammoniak, welches das Morphin leicht wieder auflöst, aber nur wenig auf das Narkotin wirkt, läfst sich die Gegenwart dieses letztern ebenfalls nachweisen. — Nach Duflos können die beiden Stoffe auch durch doppelt kohlensaures Kali getrennt werden. Man macht eine verdünnte Lösung des unreinen essigsauren Morphins in Wasser, und versetzt diese mit Essigsäure, dann mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali; nach ½ — 1 Stunde trennt man das gefällte Narkotin durch Filtriren; das Morphin bleibt in der Flüssigkeit.

Statt des essigsauren Morphins werden bisweilen schwefelsaures oder salzsaures Morphin medizinisch angewandt. Man bereitet diese Salze direct, analog dem essigsauren Morphin. Sie krystallisiren wie dieses in weifsen glänzenden Nadeln von bitterm Geschmak und sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether. — Einige Aerzte behaupten, dafs das schwefelsaure und salzsaure Morphin nicht so kräftig narkotisch wirken, als das essigsaure, weil durch die kräftige Schwefelsäure und Salzsäure die Eigenschaften des Morphins zu sehr abgestumpft werden. Es mufs weitern Beobachtungen überlassen bleiben, ob diese Behauptung, die übrigens auf einem scheinbar nicht ganz grundlosen Raisonnement beruht, richtig sei.

Morphin und dessen Salze: Sertürner, Gilb. Ann. LV. 61, LVII. 192, LIX. 50. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V. 275. — Merk, Mag. f. Pharm. XV. 147. u. Gmelins Lehrb. d. theor. Chemie. 3te Aufl. II. 932. — Wittstock, Berzelius Lehrb. d. Chem. u. Schubarts Lehrb. 3te Aufl. — Hottot, Journ. de Pharm. X. 475 u. Schweigg. Journ. XLII. 461. — Henry u. Plisson, Journ. de Pharm. XIV. 241. — Robiquet u. Guibourt, Journ. de Chim. med. VI. 100. — Serullas, Pogg. Annal. XVIII. 119 u. XX. 518. — Duflos, Schweigg. Journ. LXI. 105. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. XXIV. 163 u. Schweigg. Journ. XL. 76. — Liebig, Pogg. Ann. XXI. 13.

Narkotin.

Opian. — *Narcotina. Narcotinum. Opianum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieses Stoffes machte im J. 1803 Desrosnes, der ihn unter dem Namen Opium-Salz, nach Sertürner noch im säurehaltigen Zustande, beschrieb, seine basischen Eigenschaften aber nicht erkannte. Die Chemiker, welche sich später mit dem Narkotin beschäftigten, sind vorzüglich: Sertürner, Robiquet, Merk, Wittstock, Geiger, Duflos, Pelletier und Dumas und Liebig. — Auch diese Basis findet sich im Opium, in welcher Verbindung ist noch unbekannt.

Die Bereitung des Narkotins geschieht gleichzeitig mit jener des Morphins. Man reinigt das Narkotin von Morphin entweder durch Behandlung mit Aether, oder mit Ammoniak, oder durch Lösung in Salzsäure, Krystallisiren des salzsauren Morphins und Fällung des Narkotins aus der Mutterlauge durch Ammoniak. Das Nähere über diese Reinigungs-Methoden ergiebt sich schon aus dem bei der Bereitung des Morphins Gesagten, so dafs eine ausführlichere Beschreibung überflüssig wird.

Eigenschaften. — Farblose oder weifse Nadeln, ohne Geruch und Geschmak, luftbeständig, bei der troknen Destillation stikstoffhaltige Produkte liefernd, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; dann in ätherischen und fetten Oelen. Die Lösungen schmeken bitter und reagiren nicht alkalisch. Mit den Säuren bildet das Narkotin nur saure Verbindungen, welche alle löslich sind mit Ausnahme des gallussauren Narkotins. In Alkalien löst sich das reine Narkotin nicht auf. — Die characteristischen Merkmale, wodurch man das Narkotin leicht von Morphin unterscheiden kann, sind folgende: Das Narkotin ist geschmaklos, löslich in Aether, unlöslich in Alkalien; es wird von Salpetersäure nicht roth gefärbt, und färbt das dreifach Chloreisen nicht blau; aus Jodsäure scheidet es kein Jod ab.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Liebig enthält das Narkotin: 65,00 Kohlenstoff, 26,99 Sauerstoff, 5,50 Wasserstoff, 2,51 Stikstoff. — Bei dieser Substanz läfst sich die Zusammensetzung nach Misch. Gew. nicht mit Sicherheit angeben, weil es an der Grundlage zur Berechnung der Misch. Gew. fehlt. Man kennt nemlich die stöchiometrische Zahl des Narkotins nicht, dann enthält dieses auch kein Krystallwasser.

Anwendung. — Das Narkotin wird weder im isolirten Zustande noch in seinen Salzen medizinisch angewandt, da es nach Orfila keine besonders kräftige Wirkung auf den Organismus äufsert. Das reine feste Narkotin wirkt wegen seiner Unlöslichkeit fast gar nicht; in Olivenöl oder in

Essigsäure gelöst ist es aber nach den Versuchen von ORFILA ein gelindes *Narcoticum.* Diese Pflanzen-Base unterstützt daher die Wirkung des Opiums und ist insofern, dann überhaupt als eigenthümlicher Bestandtheil eines so wichtigen Arzneimittels und als ein Stoff, der leicht das Morphin verunreinigt, von ziemlich bedeutendem medizinischem Interesse.

Narkotin: DESRONES, Ann. de Chim. XLV. 271. — ROBIQUET, Ann. de Chim. et de Phys. V. 275. — SERTÜRNER, GILB. Annal. LIX. 50. — GEIGER, Mag. f. Pharm. XVII. 218. — MERK, WITTSTOCK, DUFLOS, PELLETIER u. DUMAS u. LIEBIG, wie oben bei Morphin.

Arzneimittel mit Morphin und Narkotin.

Opium. — Dieses so häufig gebrauchte kräftige Arzneimittel ist der im Orient, zumal in Persien, dann auch in Arabien und Aegypten gewonnene und an der Luft eingetroknete Milchsaft der grünen unreifen Samenkapseln des *Papaver somniferum.* — Es ist nothwendig, die chemische Geschichte eines so äufserst wichtigen Arzneimittels genau zu kennen; wir wollen daher nicht blofs die Bestandtheile desselben, sondern auch sein Verhalten gegen die Lösungsmittel und die erwähnenswerthen Reagentien ausführlich betrachten. — Schon in den älteren Zeiten war das Opium Gegenstand chemischer Untersuchungen. Da diese jetzt kaum mehr als historisches Interesse haben, so beschränke ich mich darauf zu bemerken, dafs aufser den Chemikern, welche schon beim Morphin und Narkotin genannt worden sind, noch vorzüglich: BUCHOLZ, PFAFF, PAGENSTECHER, JOHN und BRACONNOT unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten des Opiums erweiterten. — Es scheint mir am zwekmäfsigsten nicht blos die Analyse eines oder einiger dieser Chemiker anzuführen, sondern die genauesten und sichersten Resultate aus sämmtlichen Untersuchungen zusammen zu stellen. Nach dieser Betrachtungsweise enthält das orientalische Opium folgende Bestandtheile: mohnsaures Morphin; (die Quantität des reinen Morphins im Opium beträgt im Mittel-Durchschnitt 8 — 10 Procente;) Narkotin, vielleicht in Verbindung mit Essigsäure; die Menge des reinen Narkotins beträgt nach MERK 3,13 in 100 Theilen; eine flüchtige nach Opium riechende und narkotisch wirkende Substanz, vielleicht Spur von ätherischem Oel; braunes festes Harz; braunes Weichharz, sehr wahrscheinlich ein Gemeng von Harz mit fettem

Oel aus den Mohnköpfen; elastisches Harz (Cautschuck); brauner extractiver Farbstoff; fettes Oel; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Essigsäure und einige Salze. — Wir wollen nun die wichtigern unter diesen Bestandtheilen einzeln betrachten, um daraus das Verhalten des Opiums gegen die Reagentien bestimmen zu können. — Das mohnsaure Morphin ist vorzugsweise, doch nicht ausschliefslich, der narkotische Bestandtheil des Opiums. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber unlöslich in Aether. Die Lösungen des Opiums in Wasser oder Weingeist sind daher kräftige Arzneimittel; eine ätherische Tinktur aber wäre ein unzwekmäfsiges Präparat. Die Mohnsäure färbt, wie schon oben erwähnt wurde, das dreifach Chloreisen und die Eisenoxyd-Salze dunkelroth. Da nun diese Säure mit dem Morphin verbunden ist, so kann durch Reaction auf dieselbe mit dreifach Chloreisen der Gehalt des Opiums und der Opium-Tinkturen an Morphin geprüft werden. Man löst zu diesem Zwecke ein Paar Grane Opium in Weingeist oder nimmt eine bestimmte Menge der offizinellen Tinktur, verdünnt die Lösung mit soviel Wasser, dafs die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt ist, und reagirt mit dreifach Chloreisen. Die Vergleichung dieser Reaction mit jener, welche eine gleiche Quantität ächtes gutes Opium mit gleich viel Wasser verdünnt hervorbringt, giebt nun das Mittel, die Güte des Opiums zu untersuchen. Indessen beweist diese Prüfung doch nicht streng die Gegenwart des Morphins und sichert daher nicht vor einer Verfälschung. Das Morphin kann aus dem Opium abgeschieden sein und dieses demungeachtet noch Mohnsäure in einer andern Verbindung, z. B. mit Ammoniak oder Bittererde, enthalten. Einen solchen Fall, wo Opium ohne Morphin oder nur mit Spuren desselben in den Handel gebracht wurde, hat C. Bischoff in Lausanne bekannt gemacht. (Mag. f. Pharm. XXVII. 132). Das sicherste Prüfungsmittel ist die Ausscheidung des Morphins selbst, oder wenigstens die Fällung desselben im unreinen Zustande durch Ammoniak, welches in der wässrigen Opium-Lösung einen reichlichen käsigen Niederschlag bilden mufs. — Aus den Characteren des Morphins ergiebt sich, dafs das Opium nur dann zugleich mit Alkalien verordnet werden darf, wenn diese im Ueberschufs angewendet werden, indem sie zwar das Morphin aus seinen Salzen fällen, aber bei überschüfsigem Alkali wieder lösen. Eine *Tinctura opii ammoniata* enthält also allerdings Morphin und dürfte nur vom physiologischen Standpunkte aus, als Verbindung eines narkotischen mit einem reizenden Mittel, deren Wirkung sich wechselseitig aufhebt, nicht

zu rechtfertigen sein. — Von dem zweiten Hauptbestandtheil des Opiums dem (essigsauren?) Narkotin führe ich nur folgendes an: Es läfst sich durch Aether vollständig aus dem Opium ausziehen. Da es zugleich in Wasser und Alkohol löslich ist, so kömmt es mit dem Morphin in die offizinellen Opium-Präparate. Durch Alkalien wird es aus diesen ausgefällt, aber durch Ueberschufs des Alkalis nicht, oder vermittelst der übrigen Bestandtheile nur in sehr geringer Menge wieder gelöst. Gallussäure, daher Gallus-Aufgufs, schlägt das Narkotin aus der Opium-Lösung nieder. — Ein dritter wichtiger Bestandtheil dieses Arzneimittels ist die flüchtige Substanz. Wenn man Opium mit Wasser destillirt; so geht eine Flüssigkeit über, die einen heftigen betäubenden Opium-Geruch besitzt, in welcher man aber bisher noch kein ätherisches Oel nachweisen konnte. Dieser flüchtige Stoff wirkt nach Orfila nicht giftig auf Hunde, doch hat man Beobachtungen am Menschen, dafs der Opium-Dunst und das destillirte Wasser des Opiums bei reizbaren Individuen schwach narkotische Wirkung hervorbrachten. Diese Wirkung spricht nicht gegen die Vermuthung, dafs dieser flüchtige Stoff ein ätherisches Oel sei, denn man kennt mehrere ätherische Oele, deren narkotische Wirkung aufser Zweifel ist. — Der letzte Bestandtheil des Opiums, welcher hier noch eine Erwähnung verdient, ist das Harz. Dieser Körper hat alle wesentlichen Charactere, die den Harzen überhaupt zukommen. Er löst sich also im reinen Zustande nicht im Wasser auf; wie aber das Harz im Opium vorkömmt, geht es demungeachtet grofsentheils in die wässrigen Opium-Lösungen über, indem es durch die übrigen Bestandtheile, besonders das Gummi und den extractiven Farbstoff, im Wasser als natürliche Emulsion suspendirt wird. Ob diesem Harze die reizende Wirkung des Opiums zuzuschreiben sei, ist noch nicht durch directe Versuche ausgemittelt. Braconnot und Pagenstecher erklären das Harz des Opiums für ein Gemeng von Morphin oder Narkotin mit sog. Extractivstoff (braunem Farbstoff), eine Ansicht, welche aber nicht mit den Beobachtungen der übrigen Chemiker übereinstimmt.

Inländisches Opium. — Auch aus den unreifen Köpfen des einheimischen *Papaver somniferum* läfst sich nach vielen Beobachtungen ein kräftiges Opium bereiten. Dieses enthält ebenfalls mohnsaures Morphin und Narkotin; über die Menge dieser Stoffe variren aber die Angaben sehr. Die reifen Samenkapseln des Mohns enthalten nach Peschier kein Morphin, so dafs also dieses durch das Fortschreiten des Vegetationsprocesses umgebildet wird.

Ueber Opium s. aufser der beim Morphin und Narkotin angeführten Literatur noch folgende Abhandlungen:

John, Berl. Jahrb. 1819. 155. — Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 225. — Pagenstecher; Trommsd. n. Journ. III. 258. u. IV. 456. — Vauquelin, Trommsd. n. Journ. III. 316. — Geiger, Mag. f. Pharm. XV. 164. — Dublanc, Journ. de Chim. med. III. 1. — Peschier, Trommsd. n. Journ. V. 82.

Solanin.

Diese von Desfosses entdekte Pflanzen-Base findet sich in mehreren *Solanum* Arten, namentlich in den Beeren von *Solanum nigrum*, und in den Blättern und Stengeln von *Solanum Dulcamara.*

Das Solanin bildet ein weifses Pulver oder kleine weifse Nadeln, ohne Geruch, von schwach bitterm Geschmak, geröthetes Lakmus bläuend, fast ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Es wird von Salpetersäure nicht geröthet, erzeugt mit Säuren neutrale Salze, welche fast immer unkrystallisirbar sind und nur gummiartige Massen bilden; schwefelsaures Solanin krystallisirt jedoch in glänzenden Nadeln. — Das Solanin äufsert theils im isolirten Zustande, theils als essigsaures Salz narkotische Wirkung auf den Organismus. — Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt, und von seinem Misch. Gew. weifs man nur genau, dafs das Solanin eine sehr geringe Sättigungs-Capacität hat, dafs also sein Misch. Gew. sehr grofs sein mufs. — Diese Pflanzen-Base wird nur in den folgenden rohen Arzneimitteln medizinisch angewandt. (Biltz bestreitet die Eigenthümlichkeit des Solanins; Trommsd. n. Journ. XVIII. 194.)

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Solanin ist.

Stipites Dulcamarae. (*Solanum Dulcamara*). — Nach der Analyse von Pfaff (System. d. Materia medica VI. 505.) enthält dieses Arzneimittel: bittersüfsen Extractivstoff, (wahrscheinlich ein Solanin-Salz, mit Zuker oder süfsem Pflanzenstoff und braunem extractivem Farbstoff); benzoesäurehaltiges Weichharz; Wachs; gummigen Extractivstoff, (Gummi mit Farbstoff); Kleber; eine sog. thierisch-vegetabilische, d. h. stikstoffhaltige Materie; Stärkmehl; Holzfaser und Salze, worunter kleesaurer Kalk. — Aufser

diesen von Pfaff angegebenen Bestandtheilen findet sich noch in den Bittersüſsstengeln nach Desfosses Solanin, in welcher Verbindung ist unbekannt.

Von der *Herba Solani nigri* hat man noch keine Analyse. Nach Desfosses sollen diese Blätter kein Solanin enthalten, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

Das Menispermin (Pikrotoxin) in den Kokelskörnern, den Früchten von *Menispermum Cocculus* ist nicht offizinell.

II. Auf das Rükenmark wirkende Pflanzen-Basen.

Diese Körper bringen heftige Krämpfe der Theile hervor, welche ihre Nerven von dem Rükenmark erhalten, ohne daſs zugleich das Gehirn und daher die Sinnesorgane primär afficirt werden.

Strychnin.

Strychnina. Strychninum. Strychnium.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieser Pflanzen-Base machten Pelletier und Caventou im J. 1818; später wurden Untersuchungen über ihre Bereitung besonders von Wittstock, Henry d. ä. und Corriol bekannt gemacht, und ihre Zusammensetzung bestimmten Pelletier und Dumas und Liebig. — Man findet das Strychnin in Verbindung mit der problematischen Igasursäure in mehreren *Strychnos* Arten, namentlich in den Krähenaugen, Samen von *Strychnos Nux vomica*, in den Ignatiusbohnen von *Strychnos Ignatii*, im Schlangenholz, *Strychnos colubrina*, dann im Upas-Gift der Indianer und zwar in der Art, welche unter dem Namen Upas-Tieuté bekannt ist und von *Strychnos Tieuté* Lechen. kömmt.

Bereitung. — Die Darstellung des Strychnins geschieht gewöhnlich aus den Krähenaugen und nach Henry und Ferrari am zwekmäſsigsten nach der 3ten Methode oder nach Wittstock nach der 4ten. — Das unreine Strychnin, wie es bei der ersten Krystallisation erhalten wird, ist nicht nur mit Farbstoff gemengt, sondern enthält noch eine

zweite Pflanzen-Base, welche ebenfalls in den Krähenaugen vorkömmt, das **Brucin**, dann hängt ihm meistens noch etwas fettes Oel an. Um diese Stoffe zu entfernen, löst man die unreinen Krystalle in stark verdünnter und nicht überschüfsiger Salpetersäure auf, dampft die Flüssigkeit ein und stellt sie zum Krystallisiren hin. Das salpetersaure Strychnin scheidet sich zuerst ab, das salpetersaure Brucin bleibt gröfstentheils in der Mutterlauge. Man löst das Strychnin-Salz in Wasser auf, und fällt aus der Lösung das reine Strychnin mit Bittererde oder Ammoniak auf die bekannte Weise. Auf ähnliche Art kann man dann aus der Mutterlauge das Brucin ausscheiden, nur müssen hier wegen der Löslichkeit des unreinen Brucins in Wasser die Flüssigkeiten sehr konzentrirt sein.

Eigenschaften. — Kleine, weifse, glänzende Nadeln, ohne Geruch, von sehr bitterm Geschmak, luftbeständig und in Lösung schwach alkalisch reagirend. Das Strychnin ist im reinen Zustande fast ganz unlöslich in Wasser, durch anhängenden Farbstoff wird es aber mehr oder weniger löslich. In Alkohol löst es sich leicht auf, ist jedoch unlöslich in Aether. Das reine Strychnin wird von Salpetersäure nur gelb gefärbt, wenn es aber Brucin oder Farbstoff enthält lebhaft geröthet. Setzt man zu einer Auflösung des **unreinen** Strychnins in Salpetersäure, welche nicht zuviel Salpetersäure enthält und die durch Stehenlassen oder Erhitzen eine hell gelbbraune Farbe angenommen hat, vorsichtig und tropfenweise hydrothionigsaures Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit nach Hünefeld unter Trübung **schön violett**. Ob diese Reaction dem Brucin-Gehalt oder der Beimengung von Farbstoff zuzuschreiben sei, ist nicht bestimmt. (Schweigg. Journ. LX. 453). — Mit den Säuren bildet das Strychnin neutral reagirende und meistens lösliche Salze.

Bestandtheile. — Nach Liebig ist das Strychnin auf folgende Weise zusammengesetzt: 77,16 Kohlenstoff, 10,11 Sauerstoff, 6,72 Wasserstoff, 5,95 Stikstoff. —

30 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 32 Misch. Gew. Wasserstoff, 2 Misch. Gew. Stikstoff = 296,9924. — Krystall-Wasser enthält diese Base nicht.

Anwendung. — Man gebraucht das Strychnin bisweilen gegen Lähmungen. Es kann nur dann empfohlen werden, wenn es mit der gröfsten Vorsicht angewandt wird, da nach Magendie schon $1/8$ Gran einen starken Hund tödtet und $1/4$ Gran sehr merkliche Wirkung auf einen gesunden Menschen äufsert.

Verunreinigungen und Verfälschungen. — Es ergiebt sich schon aus der Bereitung, dafs das Strychnin leicht mit Brucin verunreinigt werden kann. Die Gegenwart dieses fremden Stoffes läfst sich, wenn das Brucin übrigens rein weifs ist, durch die angegebene Prüfung mit Salpetersäure, wo nicht streng beweisen, doch sehr wahrscheinlich machen. Wenn die Menge des Brucins nicht beträchtlich wäre, so hätte die Verunreinigung keine grofse Wichtigkeit, da sich die beiden Salzbasen nicht in der Art, sondern nur in der Intensität der Wirkung von einander unterscheiden. Nach Robiquet läfst sich die Menge des beigemischten Brucins auf folgende Weise wenigstens approximativ beurtheilen. Man löst das unreine Strychnin in stark verdünnter Salpetersäure, erhitzt die Lösung bis zum Sieden und versetzt sie nun mit Ammoniak. Enthält das Strychnin nur wenig Brucin, so ist der Niederschlag pulverig; ist die Menge des Brucins beträchtlicher, so klebt der Niederschlag zusammen und hängt sich an die Wände der Gefäfse an; bei Gegenwart von viel Brucin bildet er eine fettige Masse. Um die Anwesenheit des Brucins aufser Zweifel zu setzen, kann man die Trennung desselben vom Strychnin nach der oben angeführten Methode vornehmen. — Robiquet hat endlich das käufliche Strychnin mit 40 — 50 Procenten Bittererde und bisweilen mit phosphorsaurem Kalk verfälscht angetroffen. Bei der Verbrennung des Strychnins, oder bei der Lösung desselben in Weingeist bleiben diese unorganischen Stoffe zurük.

Salpetersaures Strychnin.

Die Bereitung dieses Salzes ist schon gelegentlich bei der Darstellung des Strychnins angegeben worden. — Es bildet kleine, weifse, seidenglänzende Nadeln, von äufserst bitterm Geschmak, leicht löslich in Wasser zumal in der Hitze, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Alkalien scheiden aus diesem Salze das Strychnin ab, und freie Salpetersäure färbt es gelb, bei Brucin-Gehalt roth.

Die neue preufs. Pharm. hat das salpetersaure Strychnin als Arzneimittel aufgenommen. Es wird in denselben Fällen gebraucht, wo das reine Strychnin indizirt ist, und mit derselben Vorsicht wie dieses.

Strychnin: Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X. 142. — Wittstock, Lehrb. von Berzelius u. Schubarth. — Henry, Journ. de Pharm. VIII. 401. — Corriol, Journ. de Pharm. XI. 492. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 176. u. Schweigg. Journ. XL. 92. — Liebig, Pogg. Ann. XXI. 21.

Arzneimittel mit Strychnin.

Nux vomica. Brechnufs, Krähenaugen. (Samen des *Strychnos Nux vomica*). — Nach der Analyse von Pelletier und Caventou enthält dieses Arzneimittel folgende Bestandtheile: Saures igasursaures (?) Strychnin mit wenig igasursaurem Brucin; (die Quantität des reinen Strychnins beträgt ungefähr ½ Procent); grünes butterartiges Fett; etwas Wachs; gelben extractiven Farbstoff, der durch Salpetersäure roth gefärbt wird; viel Gummi; Pflanzenschleim (Bassorin); wenig Stärkmehl; Holzfaser und einige Salze. — Nach mehreren Beobachtern sind die Krähenaugen fähig, in Weingährung überzugehen; sie enthalten also ohne Zweifel noch Zuker. — Der wirksame Bestandtheil dieser Samen, das Strychnin- und Brucin-Salz, läfst sich sowohl durch Wasser als durch Alkohol ausziehen. (Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X. 142.)

B r u c i n.

Brucina. Brucinum. Brucium.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Die Entdekung dieser Basis verdanken wir ebenfalls Pelle-

TIER und CAVENTOU; später wurde sie besonders von CORRIOL, dann von PELLETIER und DUMAS und LIEBIG untersucht. — Man findet das Brucin vorzüglich in der falschen Angusturarinde, der Rinde von *Brucea ferruginea* oder *antidysenterica*, wie es scheint als saures gallussaures Brucin. In kleinerer Menge kömmt es in den Krähenaugen und in den Ignatiusbohnen vor.

Bereitung. — Die Darstellung des Brucins weicht von der Bereitung der übrigen Pflanzenbasen darum ab, weil das Brucin im unreinen, mit Farbstoff u. s. w. gemengten Zustande ziemlich leicht löslich in Wasser ist. Man behandelt im Wesentlichen die falsche Angusturarinde nach der 4ten Methode, aber mit folgenden Modificationen: Die Rinde wird zuerst mit Aether ausgezogen, um Fett zu lösen, und hierauf mit Alkohol statt mit Wasser gekocht. Diese Tinktur wird zur Extractsdike eingedampft, das Extract in Wasser gelöst, die Lösung dann mit essigsaurem Blei gefällt, die Flüssigkeit über dem erhaltenen Niederschlag filtrirt, und durch Schwefelwasserstoffgas das überschüfsige Blei entfernt. Hierauf filtrirt man neuerdings, und kocht die Flüssigkeit, welche nun essigsaures Brucin hält, mit Bittererde. Das Brucin wird frei, bleibt aber gelöst. Man filtrirt diese Lösung abermals, wascht den Rükstand auf dem Filter gut aus, neutralisirt die Flüssigkeit mit Kleesäure und dampft sie zur Trokne ein. Der trokne Rükstand von kleesaurem Brucin mit Farbstoff wird ungefähr bei einer Temp. von 0° mit kaltem Alkohol behandelt, welcher den Farbstoff auflöst, aber nicht auf das kleesaure Brucin wirkt. Dieses Salz kocht man nun mit Wasser und Zusatz von Bittererde zur Trokne ein. Es bleibt ein Gemeng von kleesaurer Bittererde und freiem Brucin zurük. Man löst dieses letztere in heifsem Alkohol und krystallisirt das Brucin aus der Lösung.

Bei der Bereitung des Strychnins aus den Krähenaugen, und der Krystallisation des salpetersauren Strychnins bleibt salpetersaures Brucin in der Mutterlauge zurük. (S. 662.)

Aus dieser kann das reine Brucin dadurch erhalten werden, dafs man die Flüssigkeit mit thierischer Kohle entfärbt, welche nach S. 233. zuerst von Salzen befreit wurde, sie hierauf filtrirt und nun ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie vorhin das gereinigte kleesaure Brucin.

Eigenschaften. — Das reine Brucin bildet kleine weifse Nadeln und Blättchen, oder geschoben vierseitige Säulen, geruchlos und von sehr bitterm Geschmak. Es ist luftbeständig und schmilzt etwas über 100° zu einer wachsartigen Masse. Es bedarf 850 Theile kaltes und 500 Theile kochendes Wasser zur Lösung, ist jedoch mit Farbstoff gemengt ziemlich leicht löslich. Es löst sich leicht in Alkohol, aber durchaus nicht in Aether. — Durch Salpetersäure wird das Brucin roth gefärbt und gelöst; erhitzt man die Flüssigkeit, so wird sie gelb und setzt man ihr nun doppelt Chlorzinn (salzsaures Zinnoxydul) zu, so zeigt sich eine characteristische violette Färbung und ein violetter Niederschlag, dessen Zusammensetzung noch nicht näher untersucht ist. Mit den Säuren bildet das Brucin neutrale und saure Salze, welche, soweit man sie bis jetzt kennt, sämmtlich löslich sind.

Bestandtheile. — 70,96 Kohlenstoff, 17,40 Sauerstoff, 6,50 Wasserstoff, 5,14 Stikstoff, nach Liebig. — 32 Misch. Gew. Kohlenstoff, 6 Misch. Gew. Sauerstoff, 36 Misch. Gew. Wasserstoff, 2 Misch. Gew. Stikstoff = 344,7772. — Das krystallisirte Brucin enthält ebenfalls nach Liebig 6 Misch. Gew. Krystallwasser.

Anwendung. — Man kann das Brucin in denselben Fällen medizinisch anwenden, wo das Strychnin indizirt ist. Es wirkt ganz auf die nemliche Weise, nur schwächer und verdient also insofern noch den Vorzug vor dem Strychnin, als nicht so leicht Unglüksfälle bei der Anwendung des Brucins zu besorgen sind.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII. 113. — Pelletier u. Dumas, wie oben bei Strychnin. — Liebig, Pogg. Ann. XXI. 22.

Cortex Angusturae spuriae. (*Brucea ferruginea s. antidysenterica*). — Die Bestandtheile dieser Rinde sind nach Pelletier und Caventou; Gallussaures Brucin; Fett; gelber extractiver Farbstoff; Spuren von Zuker; Gummi; Holzfaser und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. XII. 113.) — Ferner enthält die falsche Angustura noch eisengrünenden Gerbestoff.

III. Scharf wirkende Pflanzen-Basen.

Die hieher gehörigen vegetabilischen Basen unterscheiden sich von den übrigen am auffallendsten dadurch, dafs sie eine Entzündung des Speisekanals hervorzubringen fähig sind und also als scharfe Gifte auf den Organismus wirken. Keiner dieser Körper wird bis jetzt im isolirten Zustande medizinisch angewandt, obwohl sie als Arzneimittel vorgeschlagen wurden. Ich beschränke mich daher darauf, nur ihre Hauptcharactere kurz anzugeben, und verweise was ihre Bereitung betrifft auf die allgemeine Geschichte der Pflanzen-Basen.

Emetin.

Diese eigenthümliche Basis wurde von Pelletier in der Ipecacuanha-Wurzel entdekt. — Sie ist ein weifses Pulver von schwach bitterm Geschmak, stark alkalisch reagirend, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether. Das Emetin bildet mit den Säuren neutrale Salze, welche nicht fähig sind zu krystallisiren. Diese Salze sowohl als das reine Emetin wirken als heftige Brechmittel.

Radix Ipecacuanhae. — Die beste und fast allein gebräuchliche Ipecacuanha-Sorte ist die geringelte Wurzel, oder die braune und graue Ipecacuanha, welche von *Cephaëlis Ipecacuanha Willd.* (*Callicocca Ipecacuanha Brot.*, *Cephaëlis emetica Pers.*) kömmt. Diese ächte Brechwurzel enthält nach Pelletier folgende Bestandtheile: a) Die Wurzel-Rinde: Emetin 16, in welcher Verbindung ist noch nicht genau bestimmt; fettes Oel mit etwas ätherischem Oel 2; Wachs 6; Gummi 10; Stärkmehl 42; Holzfaser 20; endlich eine nicht näher untersuchte freie Säure. (Verlust 4). — b) Der holzige Theil der Wurzel: Emetin 1,25; nicht brechenerregender Extractivstoff (Gerbestoff?) 2,45; Gummi 5; Stärk-

mehl 20; Holzfaser 66,60; Spuren von fettem Oel und freier Säure. (Verlust 4,8.) — (Ann. de Chim. et de Phys. IV. 172.) — Aufser diesen Bestandtheilen giebt BUCHOLZ noch Harz und krystallisirbaren Zuker in der Ipecacuanha an. — (Taschenb. f. Scheidekünst. 1818. 69.) — Ferner findet sich in dieser Wurzel noch eisengrünender Gerbestoff, da ihr Aufgufs durch Eisenoxyd-Salze grün gefärbt wird. — Von den geringern Ipecacuanha-Sorten enthält die schwarze oder gestreifte (von *Psychotria emetica*) nach PELLETIER nur 9 Proc. Emetin, und die weifse oder wellenförmige Wurzel (von *Richardia scabra*) 6 Procente. — Das Emetin-Salz läfst sich sowohl durch Wasser als durch Weingeist, gemengt mit andern Bestandtheilen der Wurzel, aus der Ipecacuanha ausziehen. Gallus-Aufgufs bringt in ihrer konzentrirten wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, Verbindung von Gallussäure und Gerbestoff mit Emetin. Man hat daher den Gallus-Aufgufs als Gegengift gegen Ipecacuanha und Emetin vorgeschlagen.

V e r a t r i n.

Die Entdekung dieses basischen Körpers machten gleichzeitig W. MEISSNER und PELLETIER und CAVENTOU. Er findet sich im Sabadillsamen, in der weifsen Niefswurz und in der Zeitlosenwurzel. — Das Veratrin bildet ein weifses Pulver von sehr scharfem Geschmak, alkalisch reagirend, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, nicht oder nur sehr wenig in Aether, mit Säuren neutrale, kaum krystallisirende Salze erzeugend. — Das Veratrin unterscheidet sich chemisch von dem Emetin besonders durch die Zusammensetzung und das Misch. Gew., dann nach MERK dadurch, dafs es in verdünnter Lösung in Essigsäure weder von Jodkalium noch von Chlorplatin verändert wird, wogegen sich das essigsaure Emetin bei Zusatz dieser Reagentien stark trübt. (Mag. f. Pharm. XXXII. 327.) — In physiologischer Hinsicht ist es noch bestimmter von dem Emetin unterschieden. Eine Spur von essigsaurem Veratrin in die Nase gebracht erregt das heftigste Niefsen, und innerlich genommen wirkt es unter dem reichlichsten Erbrechen und blutigen Durchfällen als scharfes Gift.

Arzneimittel mit Veratrin.

Colchici, Radix. (*Colchicum autumnale.*) Nach Pelletier und Caventou sind die Bestandtheile dieser Wurzel folgende: Saures gallussaures (?) Veratrin; fettes Oel, bestehend aus Oelfett, Talgfett und einer nicht näher bestimmten flüchtigen Säure; gelber extractiver Farbstoff; gemeines Stärkmehl; sehr viel Alant-Stärkmehl; Gummi; Holzfaser und Salze. — (Ann. de Chim. et de Phys. XIV. 69.) Die ebenfalls offizinellen Samen des *Colchicum autumnale* sind bis jetzt nicht analysirt worden.

Sabadillae, Semen. (*Veratrum Sabadilla.*) — Seine Bestandtheile sind nach Pelletier und Caventou: Ein saures Veratrin-Salz; fettes Oel, aus Oelfett, Talgfett und der problematischen Sabadillsäure bestehend; Wachs; gelber extractiver Farbstoff; Gummi; Holzfaser und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys, XIV. 69.) — W. Meissner fand ferner noch: Harz; flüssigen Zuker; Pflanzenschleim und unter den Salzen kleesauren Kalk. (Trommsd. n. Journ. d. Pharm. V. 3.)

Veratri s. Hellebori albi, Radix. (*Veratrum album.*) — Nach einer ebenfalls von Pelletier und Caventou vorgenommenen Analyse enthält diese fast obsolete Wurzel dieselben Bestandtheile wie die Wurzel des *Colchicum autumnale*, jedoch kein Alant-Stärkmehl. (Ann. de Chim. et de Phys. XIV. 69.)

Delphinin.

Diese von Brandes und Lassaigne und Feneulle gleichzeitig entdekte Pflanzen-Base findet sich in den Stephanskörnern, den Samen von *Delphinium Staphisagria* als äpfelsaures Delphinin. — Im reinen Zustande ist das Delphinin ein weifses, bitter und scharf schmekendes Pulver, alkalisch reagirend, fast ganz unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch diese Löslichkeit in Aether unterscheidet es sich schon genau von Emetin und Veratrin. Mit Säuren bildet es neutrale, leicht lösliche und nicht krystallisirbare Salze. — Das Delphinin wirkt theils im isolirten Zustande, theils in seinen Salzen als heftiges, drastisches Abführmittel und in gröfsern Gaben als scharfes Gift.

Semina Staphisagriae. (*Delphinium Staphisagria.*) — Diese nur noch wenig gebrauchten Samen enthalten nach Brandes:

Aepfelsaures Delphinin, (reines Delphinin 8,1); fettes Oel; eine dem Talgfett ähnliche Materie; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; sog. Phytokoll (extractiver brauner Farbstoff?); Holzfaser und Salze. (Trommsd. n. Journ. d. Pharm. III. 143.) — Lassaigne und Feneulle fanden noch flüssigen Zuker und Bitterstoff. (Ann. de Chim. et de Phys. XII. 358.)

IV. Tonisch wirkende Pflanzen-Basen.

Die Basen dieser letzten Ordnung sind durch ihre physiologischen Eigenschaften auf das Bestimmteste von allen andern unterschieden. Sie wirken nicht als Gifte auf den Organismus, sondern sind kräftige Stärkungs-Mittel der Verdauungsorgane.

Chinin.

Chinina. Chininum. Chinium.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Wir verdanken die Entdekung dieser wichtigen Pflanzen-Base Pelletier und Caventou; später untersuchten das Chinin sehr viele Chemiker, von denen ich folgende nenne: Robiquet, N. E. Henry, Vorenton, Baup, Hermann, Duflos, O. Henry und Plisson, dann Pelletier und Dumas, Göbel und Liebig, welche letztern die genauesten Analysen des Chinins bekannt machten. — Man findet diese Pflanzen-Base in den China-Rinden als chinasaures Chinin, und zwar in der grauen und braunen, in der rothen und gelben, dann in der Königs-China. In allen diesen Rinden kommt das Chinin noch in Begleitung einer zweiten Pflanzen-Base, des chinasauren Cinchonins vor. Am meisten chinasaures Chinin enthält die Königs-Chinarinde.

Bereitung. — Man bedient sich zur Abscheidung des Chinins der ächten Königs-China. *(China regia. China Calisaya.)* Am zwekmäfsigsten scheint es nach den übereinstimmenden Beobachtungen verschiedener Chemiker zu dieser Operation die 2te Methode der Darstellung der Pflanzen-Basen zu wählen. Die noch besonders erwähnenswerthen nähern Angaben sind folgende: Die Königs-China

mufs auf das feinste gepulvert werden. Man kocht das Pulver zu wiederhohltenmalen mit ungefähr 8 Theilen Wasser, welchem $\frac{1}{20}$ gemeine Schwefelsäure (oder Salzsäure) beigemischt ist, und solange als das Dekokt noch einen bittern Geschmak zeigt. Man filtrirt durch Leinwand, prefst den Rükstand sorgfältig aus, und dampft die erhaltenen Flüssigkeiten etwas ein. Sie enthalten nun schwefelsaures Chinin, Farbstoff, Gerbestoff u. s. w. Zur Abscheidung des Chinins digerirt man die Lösung mit soviel gepulvertem Aetzkalk oder frisch abgelöschtem Kalk, dafs sie nur schwach alkalisch reagirt. Aus dem Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, wird das Chinin durch Alkohol gelöst. Die Flüssigkeit enthält aufser der Pflanzen-Base noch rothen oxydirten Gerbstoff, das sog. China-Roth, welches die Krystallisation des Chinins aus dieser alkoholischen Lösung hindert, und das sich nur schwierig durch das gewöhnliche Verfahren trennen läfst. Die weitere Behandlung der Tinktur weicht daher von der bei den übrigen Basen angewandten Methode ab. Man dampft nemlich die unreine alkoholische Lösung des Chinins soweit ein, dafs fast aller Alkohol verflüchtigt ist, und eine dikliche wässrige Flüssigkeit zurükbleibt. Man tröpfelt zu derselben verdünnte Schwefelsäure bis sie vollkommen neutral reagirt. Die Schwefelsäure löst das Chinin aber nur wenig China-Roth. Die Lösung wird abfiltrirt, der Rükstand auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, und die vereinigte Flüssigkeit eingedampft und krystallisirt. In der Mutterlauge bleibt nebst Farbstoff und Gerbestoff etwas schwefelsaures Cinchonin zurük. Sind die Krystalle des schwefelsauren Chinins noch nicht vollkommen weifs, so müssen sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Aus diesem schwefelsauren Salze scheidet man nun das reine Chinin mit einem Alkali oder mit Bittererde auf die gewöhnliche Weise ab.

Aufser diesem gebräuchlichsten Verfahren zur Darstellung des Chinins verdient noch unter den vielen zu diesem

Zweke vorgeschlagenen Methoden die von HERMANN besondere Erwähnung. Man zieht fein gepulverte Königs-China zu wiederhohlten malen mit stark verdünnter Salzsäure in der Wärme aus, dampft die filtrirten Flüssigkeiten ein und versetzt sie solange mit einer Lösung von doppelt Chlorzinn (salzsaurem Zinnoxydul) bis sie nur noch hellgelb gefärbt aussehen. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Niederschlag auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, um das mit zu Boden gerissene salzsaure Chinin wieder zu lösen. Hat man auf diese Weise den Farbstoff abgeschieden, so wird in die Flüssigkeit zur Fällung des überschüfsigen Zinns ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet; oder aber das Zinn durch vorsichtig, nicht im Ueberschufs zugesetzte Schwefelleber-Lösung oder durch Schwefelnatrium ausgefällt. Die von dem Schwefelzinn abfiltrirte Lösung enthält nun salzsaures Chinin. Man erhält daraus das reine Chinin auf die gewöhnliche Art durch directe Behandlung der, allenfalls noch eingedampften, Flüssigkeit mit einem Alkali oder mit Bittererde. (Ueber eine andere Methode von HERMANN zur Bereitung des Chinins im Grofsen s. Mag. f. Pharm. XXV. 71.)

Eigenschaften. — Das reine Chinin krystallisirt in weifsen, seidenglänzenden Nadeln, ohne Geruch und von sehr bitterm Geschmak. Meistens findet es sich nur als weifses Pulver im Handel, da es ziemlich schwierig krystallisirt. An der Luft zieht es, wenigstens im troknen Zustande, keine Kohlensäure an. Bei gelinder Wärme schmilzt es zu einer wachs- oder harzartigen Masse unter Verlust seines Krystallwassers. Bei höherer Temp. verflüchtigt es sich unter theilweiser Zersetzung. Das Chinin löst sich sehr wenig in kaltem und in 200 Theilen kochendem Wasser. In Weingeist ist es leicht auflöslich; die Lösung bläut geröthetes Lakmus. In Aether löst es sich ebenfalls auf, und viel leichter als die folgende Basis, das Cinchonin. In fetten und ätherischen Oelen ist es nur wenig löslich. — Durch Salpetersäure wird das Chinin nicht geröthet. Mit

den Säuren bildet es neutral reagirende Salze, welche leichter krystallisiren und bitterer schmeken als die Cinchonin-Salze. Unlöslich oder schwerlöslich sind: kohlensaures, jodsaures, kleesaures und weinsteinsaures Chinin. Auch die unreine, gerbestoffhaltige Gallussäure fällt die Chinin-Salze.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von LIEBIG enthält das reine Chinin: 74,39 Kohlenstoff, 9,74 Sauerstoff, 7,25 Wasserstoff, 8,62 Stikstoff. — 20 Misch. Gew. Kohlenstoff, 2 Misch. Gew. Sauerstoff, 24 Misch. Gew. Wasserstoff, 2 Misch. Gew. Stikstoff = 205,5612.

Anwendung. — Das Chinin wird wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht im isolirten Zustande medizinisch angewandt, ungemein häufig aber als schwefelsaures Chinin. In der Pharmacie gebraucht man es bisweilen zur Darstellung des eben genannten Salzes.

Schwefelsaures Chinin.

Chininum sulphuricum. Chinina sulphurica.

Die Bereitung dieses Präparates ist schon bei der Darstellung des Chinins selbst angegeben worden. — Man kann es auch erhalten durch directe Lösung des reinen Chinins in verdünnter Schwefelsäure, wobei diese aber nicht im Ueberschufs zugesetzt werden darf, und Krystallisiren der Flüssigkeit. — Wenn bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins überschüfsige Säure angewendet wurde, so erhält man nicht das ächte offizinelle Salz, sondern ein sauer reagirendes, welches einfach schwefelsaures Chinin ist.

Eigenschaften. — Weifse, glänzende Nadeln, ohne Geruch, von äufserst bitterm Geschmak, an trokner Luft verwitternd, während sich ¾ des Krystallwassers verflüchtiget, bei gelinder Wärme zu einer wachsartigen Masse schmelzend, löslich in 30 Theilen kochendem, jedoch nur in 740 Theilen kaltem Wasser von 13° nach BAUP, leich-

ter löslich in Weingeist, aber kaum in Aether. Diese Lösungen reagiren neutral.

Bestandtheile. — 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure, 4,17 Wasser, nach LIEBIG im getroknetem Zustande. — 2 Misch. Gew. Chinin, 1 Misch. Gew. Schwefelsäure, 1 Misch. Gew. Wasser. — Das Salz ist also basisch, halb schwefelsaures Chinin.

Anwendung. — Man wendet das schwefelsaure Chinin ungemein häufig medizinisch an, als eines der kräftigsten, vielleicht das kräftigste tonische Mittel, und als spezifisches Mittel gegen das Wechselfieber.

Verunreinigungen und Verfälschungen. — Bisweilen kömmt dieses Salz mit schwefelsaurem Cinchonin gemengt vor. Wenn auch diese Beimengung die Arzneikräfte des Präparates nicht wesentlich verändert, so ist sie doch immer als Verunreinigung zu betrachten. Man löst das schwefelsaure Chinin in Wasser auf, fällt die Lösung mit Kali oder Ammoniak, ohne diese im Ueberschufs zuzusetzen und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Aether, welcher das Chinin auflöst, aber das Cinchonin fast vollständig zurükläfst. — Wenn das schwefelsaure Chinin aus sauren Auflösungen krystallisirte, so ist es einfach schwefelsaures Chinin nicht das eigentlich offizinelle basische Salz. Dieses einfach schwefelsaure Chinin wirkt wegen seinem geringern Chinin-Gehalt bei gleicher Dosis weniger kräftig. Es unterscheidet sich durch eine saure Reaction und durch viel gröfsere Löslichkeit in Wasser. — Verfälschungen des schwefelsauren Chinins kommen wegen dem hohen Preise dieses Salzes nicht selten im Handel vor. Man hat es mit verschiedenen unorganischen Stoffen gemengt gefunden, namentlich mit Bittererde, Kreide, Gips und Boraxsäure. Diese bleiben beim Verbrennen des schwefelsauren Chinins zurük. Eine Verfälschung mit Manna-Süfs läfst sich durch Behandeln des Salzes mit kaltem konzentrirtem Alkohol ausmitteln, der das schwefelsaure Chinin leicht, das Manna-Süfs aber fast gar nicht

auflöst. Die Gegenwart von gemeinem Zuker läfst sich, wenn die Abwesenheit des Manna-Süfses dargethan ist, schon durch Uebergiefsen des Salzes mit einer kleinen Quantität kaltem Wasser erkennen, wodurch eine süfs schmekende Flüssigkeit erhalten wird Wenn dem schwefelsauren Chinin Talgsäure beigemischt ist, so bleibt diese bei der Lösung des Salzes in stark verdünnter Schwefelsäure zurük. Eine Verfälschung mit Stärkmehl zeigt sich durch die Prüfung mit Jod sogleich.

Reines und schwefelsaures Chinin: Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. XV. 337. u. Schweigg. Journ. XXXIII. 62. — N. E. Henry, Journ. de Pharm. XI. 334. — Vorenton, Ann. de Chim. et de Phys. XVII. 439. — Baup, Ann. de Chim. XXVII. 323. — O. Henry u. Plisson, Journ. de Pharm. XIII. 268. — Hermann, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXVII. 116. — Duflos, Schweig. Journ. LXII. 304. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. XXIV. 163. u. Schweigg. Journ. XL. 76. — Liebig, Poggend. Ann. XXI. 24.

Cinchonin.

Cinchoninum. Cinchonina. Cinchonium.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Pelletier und Caventou entdekten diese Base gleichzeitig mit der vorigen. Dieselben Chemiker, welche sich besonders mit Untersuchungen über das Chinin beschäftigten, sind auch hier wieder zu nennen. — Man findet das Cinchonin ebenfalls in den Chinarinden als chinasaures Salz. In gröfsten Mengen kömmt es in der grauen und braunen China-Sorte, neben nur wenig chinasaurem Chinin vor. Auch die rothe und gelbe China enthalten das chinasaure Cinchonin in beträchtlicher Menge, aber zugleich mit viel Chinin.

Die Bereitung des Cinchonins geschieht aus der grauen oder braunen Chinarinde ganz auf dieselbe Weise wie die Darstellung des Chinins aus der Königs-China. — Soll aus der rothen oder gelben China das Chinin und Cinchonin

zugleich bereitet werden, so verfährt man wieder wie bei der Gewinnung des Chinins und trennt dann das schwefelsaure Chinin vom schwefelsauren Cinchonin durch Krystallisation, wobei das letztere Salz in der Mutterlauge bleibt, oder genauer nach der vorhin bei der Verunreinigung des schwefelsauren Chinins angegebenen Methode.

Eigenschaften. — Das Cinchonin bildet kleine, weifse, geruchlose und nur schwach bitter schmekende Nadeln. Es verändert sich nicht an der Luft, und verhält sich in der Wärme wie Chinin, ist jedoch schwieriger schmelzbar. Es löst sich fast gar nicht in kaltem und nur in 2500 Theilen kochendem Wasser auf. In Alkohol hingegen löst es sich leicht; die Lösung bläut geröthetes Lakmus. In Aether ist das Cinchonin nur sehr schwer löslich. — Mit den Säuren bildet diese Basis ebenfalls neutral reagirende Salze; die unlöslichen oder schwer löslichen sind dieselben wie beim Chinin.

Bestandtheile. — 78,67 Kohlenstoff, 5,16 Sauerstoff, 7,06 Wasserstoff, 9,11 Stikstoff, nach Liebig. — 20 Misch. Gew. Kohlenstoff, 1 Misch. Gew. Sauerstoff, 22 Misch. Gew. Wasserstoff, 2 Misch. Gew. Stikstoff = 194,3124. — Krystallwasser enthält diese Pflanzen-Base nicht.

Anwendung. — Man gebraucht auch das Cinchonin nicht im isolirten Zustande in der Medizin, wohl aber als schwefelsaures Salz.

Schwefelsaures Cinchonin.

Cinchoninum sulphuricum. Cinchonina sulphurica.

Die Bereitung dieses Salzes geschieht gleichzeitig bei jener des reinen Cinchonins. Es kann wie das schwefelsaure Chinin auch direct erhalten werden, mit der nemlichen Vorsichtsmafsregel keinen Ueberschufs von Säure zuzusetzen.

Eigenschaften. — Weifse, glänzende Nadeln, ohne Geruch, von sehr bitterm Geschmak, luftbeständig, schmelz-

bar, löslich in 54 kaltem Wasser, und in 11,5 absolutem Alkohol bei 13°, unlöslich in Aether.

Bestandtheile. — 88,48 Cinchonin, 11,52 Schwefelsäure, im troknen Zustande nach PELLETIER und CAVENTOU. — 2 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Säure. — Dieses Salz ist also ebenfalls basisch, halb schwefelsaures Cinchonin, analog dem offizinellen schwefelsauren Chinin.

Anwendung. — Das schwefelsaure Cinchonin wirkt ganz ähnlich auf den Organismus wie das schwefelsaure Chinin, jedoch weniger kräftig. Es wird daher viel seltener angewandt als dieses letztere Salz.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des schwefelsauren Cinchonins sind wieder theils ganz analog, theils dieselben, wie jene des offizinellen Chinin-Salzes. Es ist daher nicht nöthig nochmals hierauf zurük zu kommen.

Auch die Literatur dieses Salzes ist im Wesentlichen dieselbe wie jene des schwefelsauren Chinins.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Chinin und Cinchonin ist.

China-Rinden.

Nächst dem Opium verdient wohl kein rohes Arzneimittel mehr unsere Aufmerksamkeit, als die China-Rinden. Wir müssen daher die chemische Geschichte derselben mit Sorgfalt durchgehen. — Abgesehen von einer grofsen Zahl von Varietäten, deren Beschreibung der Waarenkunde angehört, unterscheide ich, der Monographie des Herrn von BERGEN mit einigen Modificationen folgend, fünf Hauptsorten von China: die Königs-China, die graue, braune, rothe und gelbe China-Rinde In chemischer Hinsicht zerfallen zwar diese Rinden nur in drei Hauptarten, nemlich: in jene mit Ueberschufs von Chinin, mit Ueberschufs von Cinchonin und mit ungefähr gleichen Mengen der beiden Pflanzen-Basen. Da aber dieser Unterschied nur durch die Analyse, nicht durch eine blofse kurze Reaction ausgemittelt werden kann, so scheint es für die medizinischen und pharmaceutischen Zweke besser, die äufsern Charactere zum Eintheilungsgrund zu erheben.

1) Königs-China. — *Cortex Chinae regius. China regia vera. China Calisaya.* (Wie es scheint von *Cinchona cordifolia* MUTIS.) —

Nach der Analyse von Pelletier und Caventou sind die Bestandtheile dieser Rinde folgende: Saures chinasaures Chinin, mit sehr wenig chinasaurem Cinchonin; eisengrünender Gerbestoff, am wenigsten unter allen China-Rinden; rother oxydirter Gerbstoff, China-Roth; gelber extractiver Farbstoff; gelbes talgartiges Fett; Stärkmehl; Holzfaser und Salze, worunter chinasaurer Kalk. — Nach Trommsdorf enthalten die Chinarinden Spuren eines butterartigen ätherischen Oels. — Ueber die Menge des reinen Chinins in der Königs-China variren die Angaben der Chemiker sehr, so dafs man annehmen mufs, diese Menge sei, je nach Umständen, Standort der Bäume, Alter, Witterung, Jahreszeit u. s. w., veränderlich, wie diefs überhaupt mit den Bestandtheilen der Pflanzen der Fall ist. Die geringste Menge reines Chinin ist nach Pelletier und Caventou in 100 : 0,9, also ungefähr 1 Procent, und die gröfste Quantität nach Michaelis 3,72 in der flachen Varietät der Königs-China. Nach den meisten Angaben jedoch beträgt die Menge des Chinins im Mitteldurchschnitt etwas über 2 Procente. — Die Quantität des Cinchonins ist nach Wittstock 0,12, nach Hermann 0,25.

2) Graue China-Rinde. *Cortex Chinae griseus s. officinalis. Cortex peruvianus. China grisea. China Huanuco s. Guanuco.* — Diese Sorte gehört zu den besten China-Rinden. Ihre Mutterpflanze ist noch nicht genau bekannt. — Die graue China unterscheidet sich von der vorigen Art in chemischer Hinsicht besonders dadurch, dafs chinasaures Cinchonin ihr Hauptbestandtheil ist, und dafs das chinasaure Chinin sich in viel geringerer Menge vorfindet. Die übrigen Bestandtheile sind dieselben wie jene der Königs-China. Die geringste Menge reines Cinchonin ist nach Michaelis 0,65 in 100 Theilen, und die gröfste nach Chevallier 2,7 (nach Duflos selbst 3,4). Im Durchschnitt läfst sich annehmen, dafs diese Rinde 1½ bis 2 Procente Cinchonin enthalte. Die Quantität des reinen Chinins beträgt ungefähr 0,4.

3) Braune China-Rinde. *Cortex Chinae fuscus s. officinalis. Cortex peruvianus. China fusca. China Huamalies.* — Man kennt ebenfalls die Species von *Cinchona* nicht bestimmt, welche diese gute China-Rinde liefert. In chemischer Hinsicht nähert sie sich am meisten der vorigen grauen Sorte. Sie enthält nemlich wie diese Ueberschufs an chinasaurem Cinchonin und nur wenig chinasaures Chinin. Im übrigen hat sie die Zusammensetzung der Königs-China. Die Menge des Cinchonins varirt nach Michaelis und Thiel von 0,63 bis 0,85 in 100 Theilen. Der Cinchonin-Gehalt dieser Rinde ist also geringer als jener der grauen Sorte. Die Quantität des Chinins beträgt nach Michaelis 0,36, nach Thiel 0,5.

Eine dünnröhrige schlechte Sorte enthielt nur 0,16 Chinin und das Cinchonin fehlte gänzlich. — Die Varietäten der braunen China, die China-Loxa, die Pseudo-Loxa, die Ten-China u. a. enthalten noch weniger Cinchonin und Chinin als die Huamalies.

4) Rothe China-Rinde. *Cortex Chinae ruber. China rubra.* (Nach der allgemeinen Annahme von *Cinchona oblongifolia* Mutis.) Diese China-Sorte zeichnet sich chemisch dadurch aus, dafs sie die beiden Pflanzen-Basen in nicht unbeträchtlichen Quantitäten enthält, so dafs keine derselben in bedeutendem Ueberschufs zugegen ist. Dann findet sich in der rothen China viel mehr China-Roth als in den übrigen Arten. Die andern Bestandtheile sind die bei der Königs-China angeführten. Was die Menge des reinen Chinins und Cinchonins in der rothen Rinde betrifft, so erhielten Pelletier und Caventou daraus 0,8 Cinchonin und 1,7 Chinin, N. E. Henry dagegen 1,08 Cinchonin und 1,66 Chinin. Diefs sind beiläufig die Mittelzahlen, so dafs man annehmen kann, die rothe China enthalte ungefähr 1 Procent Cinchonin und etwas mehr als 1 ½ Procente Chinin.

5) Gelbe China-Rinde. *Cortex Chinae flavus s. luteus. China flava dura et fibrosa. China de Carthagena, s. de Bogota, s. de Santa Fe. China amarilla. China regia media etc.* (Nicht zu verwechseln mit ächter Königs-China, die auch öfters gelbe China-Rinde genannt wird.) — Man kennt auch die Mutterpflanze dieser China-Sorte noch nicht genau. Nach von Bergen soll sie *Cinchona cordifolia* sein, welche er nicht für den Mutter-Baum der wahren Königs-China hält. — Die gelbe China kömmt im Wesentlichen in ihrer Mischung mit der rothen überein. Sie enthält, wie diese beide Pflanzen-Basen und keine im beträchtlichen Ueberschufs; dann im übrigen die Bestandtheile der Königs-China. Nach Geiger beträgt die Menge des Cinchonins 0,8 — 0,9 Procente und jene des Chinins 1,0 Procent. — Santen erhielt viel weniger, nemlich nur 0,4 Cinchonin und 0,42 Chinin.

Aus der Kenntnifs der Bestandtheile der China-Arten wird sich nun leicht das Verhalten dieser Rinden gegen die Reagentien ergeben. Die medizinisch wichtigen Bestandtheile der China sind das chinasaure Chinin und Cinchonin, der eisengrünende Gerbestoff und der rothe oxydirte Gerbstoff, das China-Roth. — Die beiden Pflanzen-Basen besitzen, wie sich schon aus der Geschichte derselben ergiebt, die tonischen und fiebervertreibenden Arzneikräfte der China. Die Chinasäure, womit sie verbunden sind, äufsert keine besondere Wirkung auf den Organismus, sie dient

blofs als Lösungsmittel der Basen. In den ächten China-Sorten ist diese Säure im Ueberschufs zugegen; die China-Lösungen röthen daher Lakmus. Das chinasaure Chinin und Cinchonin lösen sich sehr leicht in Wasser, aber schwieriger in konzentrirtem Alkohol. Sie lassen sich jedoch recht gut durch höchst rectificirten Weingeist der Offizinen ausziehen. In Aether sind diese Salze nicht oder nur äufserst schwer auflöslich. Daher eignet sich der Aether nicht zur Bereitung von China-Tinkturen; er zieht vorzugsweise das fette Oel aus den China-Rinden aus. ROBIQUET, O. HENRY und PLISSON nehmen an, das Cinchonin und Chinin seien nicht allein mit Chinasäure verbunden, sondern zum Theil mit China-Roth und Gerbestoff. (Journ. de Pharm. XIII. 369.) Wenn diese Ansicht auch nicht vollkommen aufser Zweifel gesetzt ist, so hat sie doch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Lassen sich auch gegen die Präexistenz dieser Verbindungen in den China-Rinden einige Einwürfe machen, so ist jedenfalls sicher, dafs der China-Gerbstoff und besonders das China-Roth, während sie sich aus den China-Lösungen fällen, einen Theil des chinasauren Chinins und Cinchonins zersetzen und eine gewisse Menge dieser Basen mit sich zu Boden reifsen. Diese Zersetzung beruht auf dem bekannten Gesetze, dafs sich die unlöslichen Verbindungen vorzugsweise bilden. (S. 58 u. 59.) — Der eisengrünende Gerbstoff (rother auflöslicher Farbstoff der französischen Chemiker) besitzt die Hauptcharactere, welche diesem Körper überhaupt zukommen. Er löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Seine Lösung färbt die Eisenoxyd-Salze grün; und bringt in der Lösung des Brechweinsteins und in der Leimauflösung schmutzig-gelbe Niederschläge hervor. Der eisengrünende Gerbestoff unterstützt zwar die tonische Wirkung der China, zu ihrer Wirkung gegen das Wechselfieber trägt er aber nichts bei; diese kömmt, wie die directen Versuche aufser Zweifel setzen, allein den beiden Pflanzen-Basen zu. — Ein dritter wichtiger Bestandtheil der China-Rinden ist der rothe oxydirte Gerbstoff, das China-Roth. Dieser Körper bildet sich nach BERZELIUS durch Aussetzen der Lösung des reinen, nur gelblich gefärbten, eisengrünenden Gerbestoffs der China an die Luft, wobei sie unter Aufnahme von Sauerstoff dunkler und nach und nach rothbraun wird. Dampft man die Flüssigkeit zur Trokne ein, so bleibt ein rothbrauner Rükstand, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser, das noch etwas unveränderten Gerbstoff auszieht, alle Charactere des China-Roths zeigt. Ohne Zweifel ist also die Meinung von BERZELIUS die richtige, dafs das China-

Roth in den China-Arten durch den Einflufs der Luft auf den Gerbstoff beim Troknen der frischen Rinde gebildet werde. — Die Hauptcharactere dieses Körpers sind folgende: Er ist eine feste, rothbraune, geruch- und geschmaklose Masse, fast ganz unlöslich in kaltem, aber etwas weniges löslich in kochendem Wasser; die Lösung zeigt nach Berzelius in geringem Grade die Reactionen des eisengrünenden Gerbstoffs, sehr wahrscheinlich von einem Rükhalt desselben. In der China selbst wird das China-Roth durch die übrigen Bestandtheile der Rinde leichter in kochendem Wasser löslich. Es scheidet sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit grofsentheils wieder ab, und bringt dadurch die Trübung und den Bodensatz des China-Dekoktes hervor. Bei dieser Fällung reifst das China-Roth einen Theil Chinin oder Cinchonin mit sich in den Niederschlag; der Bodensatz der China-Dekokte darf daher nicht als wirkungslos weggeschafft, er mufs vielmehr bei dem jedesmaligen Gebrauch des Dekoktes sorgfältig aufgerüttelt werden. — In Alkohol löst sich das China-Roth ziemlich leicht auf, aber schwierig in Aether. In Essigsäure, dann in Kali- und Natron-Lösung ist es leicht auflöslich. — Das China-Roth ist theils wegen den Erscheinungen, die es in dem China-Dekokte hervorbringt, medizinisch wichtig, theils weil diesem Stoffe wohl vorzugsweise die Verdauungs-Beschwerden, Magendrüken u. s. w. zuzuschreiben sind, welche man bei Anwendung der China in Substanz und im Dekokt häufig beobachtet. Durch Ausziehung der China mit kaltem Wasser geht kaum eine Spur von China-Roth in die Flüssigkeit über und darum wurde das *Extractum Chinae frigide paratum*, bevor man das schwefelsaure Chinin kannte, den meisten andern China-Präparaten vorgezogen.

Aus diesen Eigenschaften der Hauptbestandtheile der China-Rinden geht nun ihr Verhalten gegen die Lösungsmittel und die übrigen Reagentien hervor. Kaltes Wasser zieht die Pflanzen-Basen und den Gerbestoff, aber nur eine Spur des China-Roths aus. Kochendes Wasser löst die wichtigen Bestandtheile der China wie natürlich noch kräftiger auf; das Dekokt enthält zugleich einen grofsen Theil des China-Roths. Alkohol ist, besonders in etwas verdünntem Zustande, ein vorzügliches Lösungsmittel der China; Aether jedoch löst die Pflanzen-Basen nicht. — Bei der medizinischen Anwendung der China dürfen aus Gründen, die sich leicht aus dem bisher Vorgetragenen ergeben, besonders folgende Stoffe nicht gleichzeitig verordnet werden: Alkalien; Chloreisen und Eisenoxyd-Salze; Gallusaufgufs, dessen Gerbstoff das Chinin und

Cinchonin fällt; weinsteinsaure Salze, welche unlösliche weinsteinsaure Verbindungen mit den genannten Pflanzen-Basen hervorbringen. Indessen wird die China doch häufig im weinigen Aufgufs verordnet trotz dem Weinsteingehalt des Weines, und diese Form ist von kräftiger Wirkung auf den Organismus. Sehr wahrscheinlich bleiben die Pflanzen-Basen durch die überschüfsige freie Weinsteinsäure des Weins als saure Salze gelöst. Rothe Weine werden, wenn sie sehr reich an Gerbstoff sind, durch China entfärbt, indem sich eine Verbindung des Chinins oder Cinchonins mit Gerbstoff niederschlägt, welche auch den Farbstoff mit sich zu Boden reifst. (Ueber die Wirkung der Weine auf die China s. Henry, Journ. de Pharm. XI. 331. u. Schweigg. Journ. XLV. 326.)

Endlich führe ich noch zum Schlufs die chemischen Kennzeichen der Aechtheit und Güte der China-Rinden an. Eine gute China liefert ein Dekokt, welches sich beim Erkalten stark trübt. Der heifs bereitete und filtrirte Aufgufs zeigt folgende Reactionen: Galläpfelaufgufs bildet darin einen ziemlich reichlichen schmutzig weifsen Niederschlag. Brechweinstein-Lösung fällt ihn schmutzig gelb, der Niederschlag enthält theils Gerbstoff-Antimonoxyd, theils weinsteinsaures Chinin und Cinchonin. Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd (der Luft ausgesetzte Eisenvitriol-Lösung) färbt und fällt den Aufgufs grün. Leimauflösung bewirkt einen nur wenig voluminösen gelblich oder graulich weifsen Niederschlag, Verbindung des Leims mit Gerbstoff.

Die unächten China-Sorten, welche noch im Handel vorkommen, z. B. die *China de Sancta Lucia*, *China nova*, *China Pitoya s. bicolor*, der *Cortex caribaeus* u. a. stammen nicht von Cinchona-Arten und enthalten keine Pflanzen-Basen.

Aufser der bei dem Chinin angeführten Literatur verdienen noch folgende Schriften und Abhandlungen über das chemische Verhalten der China besondere Erwähnung:

Pfaff, System der Materia medica, II. 225. — Bucholz, Almanach für Scheidekünstler. 1809. 101. — Schrader, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXI. 81. — C. Bucholz, Trommsd. n. Journ. VI. 94. — Michaelis, Hufelands Journ. 1824. 112. — Batka, Trommsd. n. Journ. VII. 3. — Guibourt, pharmaceutische Waarenkunde, übers. von Bischoff. Nürnberg. 1823. I. u. III. bearb. von Martius. — v. Bergen, Versuch einer Monographie der China. Hamburg. 1826.

Das Corydalin, welches Wackenroder in der Wurzel von *Corydalis tuberosa* Decand. (*Fumaria cava* Wahlenb.)

entdekte, gehört ebenfalls zu den rein bittern tonisch wirkenden Pflanzen-Basen, ist jedoch nicht offizinell.

Wie bei der Geschichte der Pflanzen-Säuren führe ich nun noch einige vegetabilische Basen in alphabetischer Ordnung an, deren Eigenthümlichkeit, theils wegen widersprechenden spätern Beobachtungen, theils wegen Unvollständigkeit der bisherigen Untersuchungen noch problematisch ist. Ich übergehe auch hier wieder mehrere, die blofs angekündigt wurden, und von welchen so gut als keine Untersuchung vorhanden ist.

Zweifelhafte Pflanzen-Basen.

Atropin, in *Atropa Belladonna.* — Cusconin oder Cusco-Cinchonin, in einer neuen China-Sorte, der China-Cusco. (PELLETIER und CORIOL, Journ. de Pharm. XV. 566. u. Mag. f. Pharm. XXIX. 261.) — Digitalin, in *Digitalis purpurea.* — Guaranin, in den getrokneten Früchten der *Paullinia sorbilis.* — Parillin, in der Sarsaparill-Wurzel. — Violin, in der Wurzel der Veilchen (*Viola odorata.*)

Endlich verdienen noch einige sog. Pflanzen-Basen aus offizinellen Pflanzen namentliche Erwähnung, deren Nichtexistenz als erwiesen angesehen werden kann: Aesculin, in der Rinde des *Aesculus Hippocastanum.* — Chinoidin, in der rothen und gelben China. — Daturin, in *Datura Stramonium.* — Hyoscyamin, in *Hyoscyamus niger.* — Jalappin, in der Jalappen-Wurzel. — Rhabarbarin, in der Rhabarber-Wurzel.

Nach den Versuchen von POSSELT und REIMANN soll in dem Tabak eine ganz besondere Art von Pflanzen-Base vorkommen, eine tropfbar-flüssige und flüchtige, das Nikotin. (Magaz. f. Pharm. XXIV. 138.) Dieser Körper zeigt aber in seinen Characteren so grofse Aehnlichkeit mit den von UNVERDORBEN erhaltenen sog. flüchtigen Basen, deren Nichtexistenz REICHENBACH nachgewiesen hat

(S. 559), dafs auch die Eigenthümlichkeit des Nikotins höchst zweifelhaft wird. Sehr wahrscheinlich ist auch dieser flüchtige Stoff des Tabaks ein inniges Gemeng oder eine chemische Verbindung von Ammoniak mit einer organischen Substanz, vielleicht einem scharfen ätherischen Oel.

Mehrere eigenthümliche Körper, welche einige Chemiker zu den Pflanzen-Basen rechnen, werden bei den Stoffen der folgenden Classe angeführt werden.

Dritte Classe.

Neutrale Pflanzen-Stoffe.

Die Substanzen dieser Classe besitzen den Character der chemischen Neutralität, d. h. sie verhalten sich weder sauer noch basisch. Man hat die Behauptung aufgestellt, dafs es keine wirklich neutralen vegetabilischen Körper gebe, indem die sog. neutralen Stoffe fähig seien, sich bald mit Säuren bald mit Basen zu verbinden. Wenn auch zugegeben werden mufs, dafs diefs nicht selten der Fall ist, so läfst sich doch folgendes dagegen bemerken: Die neutralen Stoffe vereinigen sich (wenige Ausnahmen abgerechnet, z. B. Gerbstoff, Harze) nicht mit den sämmtlichen oder den meisten Basen analog den wahren Säuren, oder nicht mit den sämmtlichen oder meisten Säuren wie die wirklichen Basen, sondern die Verbindung geschieht nur mit einigen wenigen sauren oder basischen Stoffen. Das neutrale Verhalten herrscht bei den Körpern dieser Classe vor. Sie können ferner schon darum weder zu den Säuren noch zu den Basen gerechnet werden, weil sie Verbindungen bilden, in welchen sie bald als electro-negativer, bald als electropositiver Bestandtheil auftreten; weil sie also nicht vorzugsweise negativ oder positiv sind.

Die neutralen Pflanzen-Stoffe zerfallen am natürlichsten nach ihrer Zusammensetzung in drei Ordnungen:

1) Neutrale Pflanzen-Stoffe mit Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnifs zur Wasser Bildung.

2) Neutrale Pflanzen-Stoffe mit überschüfsigem Wasserstoff.

3) Neutrale Pflanzen-Stoffe mit Stikstoff-Gehalt.

Bei der Betrachtung der einzelnen Substanzen dieser drei Ordnungen werde ich die Methode befolgen, Gattungen aufzustellen und diese in Arten und, wo es nöthig ist, in Abarten (Varietäten) zu theilen.

I. Neutrale Pflanzen-Stoffe mit Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnifs zur Wasser-Bildung.

Die Substanzen dieser ersten Ordnung besitzen wegen ihrer Zusammensetzung einen geringern Grad von Brennbarkeit, als jene der zweiten. Sie liefern auch bei der troknen Destillation weniger Kohlenstoff und Wasserstoff haltende Produkte, namentlich weniger Kohlenwasserstoffgas und brenzliges Oel. Ihr Haupt-Lösungsmittel ist das Wasser, d. h. wenn sie Löslichkeit zeigen, und sie besitzen sie alle mit Ausnahme der Holzfaser, so lösen sie sich am leichtesten in Wasser auf. Die Stoffe der zweiten Ordnung dagegen lösen sich vorzugsweise in Alkohol oder Aether. — Endlich unterscheiden sich die der ersten Ordnung angehörigen Körper von den Substanzen der dritten Ordnung durch den Mangel an Stikstoff.

Zuker.

Gattungs-Charactere: Der Zuker besitzt einen süfsen Geschmak und ist fähig in Weingährung überzugehen, d. h. sich in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln.

Nach den bisherigen Untersuchungen existiren vier mit Bestimmtheit unterschiedene Arten dieser Gattung: der gemeine Zuker, der Traubenzuker, der flüssige Zuker und der Schwammzuker. — Die drei ersten Arten sind offizinell.

Gemeiner Zuker.

Rohrzuker. — *Saccharum. Saccharum album.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Der Zuker war schon den alten Völkern bekannt; sein Gebrauch wurde jedoch erst seit der Entdekung von Amerika allgemein. Die neuern Chemiker, welche sich besonders mit diesem Körper beschäftigten, sind vorzüglich Achard, welcher die Fabrikation des gemeinen Zukers aus Runkelrüben zuerst im Grofsen ausführte, dann Gay-Lussac und Thenard und Berzelius, denen wir die ersten genauen Analysen über seine elementare Zusammensetzung verdanken. — Man findet den gemeinen Zuker häufig verbreitet in der Natur. In gröster Menge kömmt er wie bekannt im Zukerrohre, in *Saccharum officinarum* vor. Dann findet er sich in vielen Ahorn-Arten, z. B. *Acer saccharinum*, *dasycarpum*, *campestre*, *Platanoides*, *Pseudo-Platanus* u. a.; in den Runkelrüben, der bekannten Varietät von *Beta vulgaris*; in den Wurzeln von *Sium Sisarum*, *Pastinaca sativa* u. s. w.

Bereitung. — Da die Gewinnung des Rohrzukers keine pharmaceutische Operation ist, so beschränke ich mich darauf sie nur kurz zu beschreiben. Der Saft des Zukerrohrs wird, zur Verhinderung der Gährung, gleich nach dem Auspressen mit Zusatz von Kalk eingekocht. Der Kalk bildet nach Berzelius mit dem Kleber und Pflanzen-Eiweifs Verbindungen, welche sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit erheben, und dann mechanisch weggeschafft werden können. Wenn der Saft des Zukerrohrs eine dikliche syrupartige Consistenz erlangt hat, wird er in hölzernen Gefäfsen krystallisirt, in deren Boden sich mit Zapfen verschlossene Löcher befinden. Nach Beendigung

der Krystallisation läfst man durch Oeffnung dieser Löcher die Mutterlauge ablaufen, und sucht aus derselben durch abermalige Krystallisirung noch eine neue Quantität Zuker zu gewinnen. Wenn sie keinen solchen mehr liefert, wird sie unter dem Namen Melasse in den Handel gebracht und besonders zur Brandtwein-Brennerei verwendet. Der feste krystallisirte Zuker, der bei dieser Operation in den Gefäfsen zurückblieb, ist noch braun gefärbt und unrein, die sog. Muscovade oder Cassonade des Handels. Die Reinigung, Raffinirung, desselben wird in den neuesten Zeiten am häufigsten und zwekmäfsigsten dadurch vorgenommen, dafs man die Muscovade in heifsem Kalkwasser auflöst, die Lösung durch Sieden mit Knochenkohle entfärbt, filtrirt und mit Eiweifs oder Ochsenblut klärt. Nachdem das durch dieses Klärungsmittel gebildete Coagulum abgeschäumt ist, wird die helle Flüssigkeit zur gehörigen Konzentration vorsichtig eingedampft und hierauf zum Krystallisiren in thönerne Kegel (Zukerhut-Formen), die an ihrer abwärts gekehrten Spitze mit einer verstopften Oeffnung versehen sind, ausgegossen. Nach beendigter Krystallisation läfst man die Mutterlauge durch die geöffnete Spitze des Conus abfliessen. Um diese gefärbte Mutterlauge vollständig zu entfernen, bringt man auf die Basis des Zukerhutes eine dünne Schichte von Thon und giefst darauf etwas Wasser, welches allmählig durch den ganzen Zukerhut durchsikert, und dadurch mit aller Mutterlauge, aber mit nur wenig aufgelöstem Zuker abtröpfelt. — Die auf diese Art als Nebenprodukt erhaltene syrupdike Flüssigkeit hat Aehnlichkeit mit der sog. Melasse; sie besteht gröfstentheils aus einer eigenen Zukerart, dem flüssigen Zuker, und kömmt in den Handel unter dem Namen brauner Syrup. — Wenn man die bei der Raffinirung des Zukers erhaltene gereinigte Lösung der Muscovade statt sie in Zukerhut-Formen zu krystallisiren, in flache hölzerne Gefäfse giefst, in welchen nach verschiedenen Richtungen Fäden ausgespannt sind, so bildet sich der Kandiszuker oder Zuker-

kand. Dieser unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Zuker nur durch die äufsere Form, die grofsen und regelmäfsigen Krystalle, und dadurch, dafs ihm meistens noch Farbstoff anhängt.

Die Bereitung des Zukers aus Runkelrüben stimmt im Wesentlichen mit der Fabrikation aus dem Zukerrohr überein.

Eigenschaften. — Der gemeine Zuker ist fähig in wasserhellen, schiefen, rhombischen und unregelmäfsig sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen zugeschärft zu krystallisiren. Bei 149° C. schmilzt er, unter theilweiser Zersetzung, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Bei der troknen Destillation und der Verbrennung an der Luft liefert er die gewöhnlichen Produkte stikstofffreier organischer Substanzen; das brenzlige Oel, welches sich hiebei bildet, riecht ziemlich angenehm und bringt den eigenthümlichen Geruch des verbrennenden Zukers hervor. — Der Zuker bedarf nur ⅓ seines Gewichtes kaltes Wasser zur Lösung und ist fast in jedem Verhältnifs von kochendem Wasser löslich. Die konzentrirte dikliche Auflösung ist der einfache Syrup *(Syrupus simplex)* der Offizinen. Wenn die Zuker-Lösung längere Zeit bis zu 100° erhitzt wird, so nimmt sie eine braune Farbe an und verwandelt sich in eine neue Zukerart, den flüssigen Zuker oder Schleim-Zuker. — In absolutem Alkohol ist der gemeine Zuker schwer löslich; er bedarf nach Pfaff 80 Theile kochenden wasserfreien Alkohol und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils aus dieser Lösung wieder ab. In verdünntem Weingeist löst er sich mehr oder weniger leicht. In Aether ist er unlöslich. — Mit Salpetersäure erhitzt verwandelt sich der Zuker in Kleesäure, nach der schon S. 571 angegebenen Theorie, und in eine zweite noch nicht ganz genau untersuchte Säure, die man früher für Aepfelsäure hielt, welche aber von dieser verschieden zu sein scheint. — Wässrige Arseniksäure zersetzt den Zuker ebenfalls und nach Elsner unter Bildung einer zuerst rosenrothen, dann purpurrothen, endlich rothbraunen Flüssigkeit, deren Natur noch nicht genau

bekannt ist. — Schwefelsäure verkohlt ihn analog ihrer Wirkung auf die meisten übrigen organischen Substanzen. — Mit mehreren Salzbasen bildet der gemeine Zuker chemische Verbindungen. Die Lösung des Zukers in Wasser wird weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von Metall-Salzen, selbst nicht von halb essigsaurem Bleioxyd, noch endlich von organischen Stoffen, kurz von keinem Reagens niedergeschlagen. Beim Erhitzen mit Bleioxyd scheidet sich jedoch eine unlösliche basische Verbindung von Bleioxyd mit Zuker aus der Flüssigkeit ab. — Mit Hefe gemengt und einer mittlern Temperatur ausgesetzt geht die Zuker-Lösung in Weingährung über.

Bestandtheile. — 44,99 Kohlenstoff, 48,60 Sauerstoff, 6,41 Wasserstoff, nach Berzelius im wasserfreien Zustande, wie er in der getrokneten basischen Verbindung mit Bleioxyd vorkömmt. — Der krystallisirte Zuker enthält, ebenfalls nach Berzelius: 94,7 wasserfreien Zuker und 5,3 Wasser.

Anwendung. — Man gebraucht den Zuker häufig in der Medizin als indifferentes, erweichendes und einhüllendes Mittel, dann zum Versüfsen der Arzneien. — In der Pharmacie wird er vorzüglich zur Darstellung der Syrupe angewandt.

Gay-Lussac u. Thenard, Recherches physico-chimiques, II. 288. — Berzelius, Ann. de Chim. XCV. 59. — F. C. Achard, die Zuker- u. Syrupfabrikation aus Runkelrüben. Breslau. 1813.

Trauben-Zuker.

Früchte-Zuker. Krümlicher Zuker.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Lowitz und Proust unterschieden zuerst diesen Körper als eigenthümlich. Kirchhoff machte die wichtige Entdekung, dafs er sich aus Stärkmehl künstlich bilden lasse, und Analysen desselben erhielten wir besonders von Th. v. Saussure u. Prout. — Der Trauben-Zuker ist sehr verbreitet in der Natur; er kömmt in den Weintrauben und

wie es scheint fast in allen süfsen Früchten vor. Er ist ferner ein Hauptbestandtheil des Honigs. Im Thierreich findet er sich krankhaft gebildet im Harne bei der zukerigen Harnruhr.

Bereitung. — Aus den Weintrauben und andern süfsen Früchten erhält man den Traubenzuker, indem man den Saft derselben zum Sieden erhitzt, die freie Säure mit Kreide neutralisirt, die Flüssigkeit mit Eiweifs klärt, filtrirt, zur Syrupsdike eindampft und ruhig in die Kälte hinstellt. — Noch einfacher ist die Bereitung aus Honig. Dieser enthält vorzüglich Trauben-Zuker, flüssigen Zuker und Wachs. Man behandelt den Honig mit kaltem sehr konzentrirtem Weingeist von wenigstens 40 ° B., welcher den flüssigen Zuker löst, aber nur wenig auf den Trauben-Zuker wirkt. Zur Trennung des Wachses löst man den Rükstand von Trauben-Zuker in Wasser auf, entfärbt allenfalls die Lösung durch thierische Kohle, filtrirt, dampft sie zum Syrup ein und stellt sie in die Kälte hin. — Von der Bildung dieses Zukers aus Stärkmehl wird später die Rede sein.

Eigenschaften. — Der Trauben-Zuker unterscheidet sich durch folgende Charactere von dem gemeinen Zuker: Er krystallisirt gewöhnlich nicht regelmäfsig, sondern bildet nur eine weifse, körnige, krümliche Masse oder ein weifses Pulver; nur sehr selten erhält man ihn in deutlichen vierseitigen Säulen. Er schmekt weniger süfs als der gemeine Zuker, und dabei mehlig, wenn man ihn im festen Zustande kostet. Der Traubenzuker löst sich in Wasser viel schwerer auf, als der Rohrzuker. Er bedarf nach Gehlen 1 ⅓ kaltes Wasser. Auch in Alkohol ist er schwieriger auflöslich. Zu den Basen hat er geringere Verwandtschaft als der gemeine Zuker, insbesondere läfst sich eine Verbindung mit Bleioxyd nur schwierig bilden. Der Traubenzuker ist fähig mit Kochsalz eine krystallinische Verbindung einzugehen.

Bestandtheile. — 36,71 Kohlenstoff, 56,51 Sauerstoff, 6,78 Wasserstoff, nach Saussure bei 100 ° C. ge-

troknet. In diesem Zustande enthält er nach Berzelius noch Krystallwasser.

Anwendung. — Man gebraucht den Trauben-Zuker nicht im reinen Zustande in der Medizin, nicht selten aber als Bestandtheil des Honigs und einiger süfser Früchte.

Lowitz, Crells chem. Annal. 1792. I. 218 u. 345. — Proust, Gehlens Journ. f. Chem. u. Phys. II. 77.

Zu den Arzneimitteln, deren Hauptbestandtheil Trauben-Zuker ist, gehören: die Feigen, die grofsen und kleinen Rosinen (*Passulae majores et minores*) und die fast obsolete *Cassia Fistula*. Den Honig werde ich bei den Arzneimitteln mit flüssigem Zuker anführen.

Flüssiger Zuker.

Schleimzuker.

Natürliches Vorkommen. — Diese von Marggraf, Lowitz und Proust zuerst näher unterschiedene Zukerart findet sich ebenfalls häufig in der Natur. Man trifft sie namentlich und in gröfster Menge in den gelben Rüben, im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*) und im Honig. — Künstlich erzeugt sich der flüssige Zuker beim Einkochen einer Lösung von gemeinem oder Trauben-Zuker.

Bereitung. — Man gewinnt diesen Zuker entweder auf die so eben angegebene Art künstlich, oder man zieht ihn mit sehr konzentrirtem Weingeist, wie beim Trauben-Zuker erwähnt wurde, aus dem Honig aus, entfärbt diese alkoholische Lösung des flüssigen Zukers durch thierische Kohle und dampft sie vorsichtig zur Syrups-Consistenz ein.

Eigenschaften. — Diese Zukerart unterscheidet sich von den beiden vorigen durch folgende Merkmale: Der flüssige Zuker ist, wie schon sein Name sagt, fast immer tropfbar flüssig. Er bildet im reinen Zustande einen farblosen, wie er aber gewöhnlich erhalten wird einen gelben oder braunen Syrup. Nach Berzelius kann er durch sehr vorsichtiges Eindampfen fest erhalten werden; an der Luft zerfliefst er aber wieder. Der flüssige Zuker schmekt widerlich süfs. In Weingeist löst er sich viel leichter, als

die übrigen Zukerarten. — Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Anwendung. — Man gebraucht den flüssigen Zuker im unreinen Zustande, wie er bei der Fabrikation des gemeinen Zukers als Nebenprodukt erhalten wird, unter dem Namen *Syrupus communis s. hollandicus*, bisweilen als indifferentes, erweichendes und einhüllendes Mittel. Wenn er angebrannt ist, wirkt er durch seinen Gehalt an brenzligem Oel als gelindes Wurmmittel. Häufiger ist seine Anwendung in den folgenden Arzneien.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil flüssiger Zuker ist.

Dauci, Radix (Daucus Carota). — Nach der Analyse von Vauquelin enthalten die gelben Rüben: flüssigen Zuker; Manna-Süfs; gelben harzigen Farbstoff von weicher Consistenz, der, wie Vauquelin selbst vermuthet, keine unmittelbare Substanz ist; braunen extractiven stikstoffhaltigen Farbstoff; Stärkmehl; Eiweifs; Gallertsäure; Holzfaser; eine nicht näher bestimmte vegetabilische Säure und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. XLI. 46.) Nach Wcakenroder findet sich in dieser Wurzel ferner noch: ein fettes Oel; ein rother, harziger, krystallinischer Farbstoff, den er Carotin nennt; Aepfelsäure; endlich eine Spur von ätherischem Oel. (*Commentatio de Anthelminticis regni vegetab. Gottingae* 1826.)

Mel. — Die Bestandtheile des Honigs sind nach Proust: Traubenzuker; flüssiger Zuker; brauner extractiver Farbstoff; eine gummiartige Substanz; Wachs; eine freie Säure und zufällige Unreinigkeiten. (Gehlens Journ f. Chem. u. Phys. II. 78.) — In dem körnigen Honig prädominirt der Trauben-Zuker und in dem flüssigern der flüssige Zuker. — Guibourt fand in dem Honig, nachdem er gegohren hatte, Manna-Süfs. (Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 371.) — Eine allenfallsige Verfälschung dieses Arzneimittels mit Mehl giebt die Reaction auf Stärkmehl mit Jodtinktur sogleich zu erkennen.

Siliqua dulcis. (Frucht der *Ceratonia Siliqua.*) — Nach einer ebenfalls von Proust angestellten Analyse enthalten diese Schotten: flüssigen Zuker; braunen extractiven Farbstoff; Gummi; eisenbläuenden Gerbstoff; Gallussäure; Holzfaser und Salze. (Gehlens Journ. f. Chem. u. Phys. II. 85. in der Note.)

Der Schwammzuker, welchen Braconnot in vielen Schwämmen besonders *Agaricus* Arten entdekte, hat bisher noch keine medizinische Anwendung gefunden.

Pflanzen-Süfs.

Gattungs-Charactere: Das Pflanzen-Süfs besitzt wie die Zukerarten einen süfsen Geschmak, ist aber unfähig der Weingährung.

Man kennt bis jetzt folgende drei Arten dieser Gattung: das Manna-Süfs, das Glycion und das Oel-Süfs.

Manna-Süfs.

Mannazuker. Mannastoff. Mannit.

Natürliches Vorkommen. — Dieser von Proust entdekte eigenthümliche Pflanzenstoff kömmt in gröfster Menge in der Manna der Officinen vor. In kleinerer Quantität findet sich das Manna-Süfs in den Sellerie-Blättern und Wurzeln nach Hübner und A. Vogel; in den gelben Rüben nach Vauquelin; in der Wurzel des *Polypodium vulgare* nach Desfosses; in der Granatwurzel-Rinde nach Mitouard. Endlich kömmt noch Manna-Süfs vor in dem gegohrnen Safte der Zwiebeln, Runkelrüben, der Wurzeln des *Helianthus tuberosus* und im gegohrnen Honig.

Bereitung. — Reine ausgewählte Manna wird in kochendem Alkohol aufgelöst, die Lösung filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Das Manna-Süfs krystallisirt. Man reinigt die Krystalle durch eine zweite Krystallisation.

Eigenschaften. — Weifse, glänzende Nadeln, ohne Geruch und von angenehm süfsem Geschmak; luftbeständig, nicht flüchtig und bei der Zersetzung in der Wärme keine besondere Produkte bildend. Das Manna-Süfs löst sich sehr leicht in Wasser auf; es ist fast ganz unlöslich in kaltem Alkohol, löst sich jedoch in kochendem und krystallisirt beim Erkalten gröfstentheils wieder aus der Flüssigkeit. Die wässrige Lösung wird von keinem Reagens

niedergeschlagen. Mit Hefe gemengt und einer gehörigen Temperatur ausgesetzt, geht sie nicht in Weingährung über.

Bestandtheile. — 38,70 Kohlenstoff, 54,49 Sauerstoff, 6,81 Wasserstoff, nach PROUT.

Anwendung. — Das Manna-Süfs wird nicht im isolirten Zustande, sondern nur als Bestandtheil der Manna medizinisch angewandt.

Arzneimittel mit Manna-Süfs.

Manna. — Dieses Arzneimittel ist der in wärmern Klimaten, besonders im südlichen Italien, theils von selbst, theils durch Einschnitte ausschwitzende und an der Luft troknende Saft des *Fraxinus rotundifolia, Ornus* und *excelsior.* Mehrere andere Pflanzen liefern zwar auch mannaartige Excretionen, aber nicht die ächte Manna der Offizinen. Nach der Analyse von BUCHOLZ sind die Bestandtheile der reinen Röhren-Manna (*Manna canellata*) folgende: Manna-Süfs, 60 Theile in 100; flüssiger Zuker; gelber extractiver Farbstoff; Gummi; eine kleberartige Substanz und Wasser. — Nach A. VOGEL wirkt das Manna-Süfs abführend; indessen wäre es auch möglich, dafs noch ein anderer abführender Bestandtheil in der Manna enthalten wäre. Man hat, besonders nach einigen Versuchen von THENARD, Grund anzunehmen, dafs die gelbe Substanz, welche BUCHOLZ für einen Farbstoff ansah, wahrscheinlich ein abführend wirkender Stoff sei oder einen solchen beigemengt enthalte. (BUCHOLZ, Alman. f. Scheidekünstl. 1809. 150.)

PFAFF nimmt in der *Radix Graminis* der Apotheken, der Wurzel von *Triticum repens*, einen eigenthümlichen süfsen Pflanzenstoff an, den er Graswurzel-Zuker nennt. Dieser Körper hat so grofse Aehnlichkeit mit Manna-Süfs, dafs er als identisch mit diesem betrachtet werden mufs, wenn er wirklich nicht gährungsfähig ist, worüber noch keine directen Beobachtungen gemacht sind. Man weifs zwar, dafs die Graswurzel ein geistiges Getränk liefern kann, allein ob sie ihre Gährungsfähigkeit dem sog. Graswurzel-Zuker verdankt, ist noch sehr zweifelhaft. Es gelang mir bei zwei Versuchen nicht, diesen süfsen Stoff nach der Vorschrift von PFAFF zu erhalten. (PFAFF, Syst. d. Mat. med. VI. 110.)

Auch die von PETROZ und ROBINET in der *Canella alba* gefundene und unter dem Namen Canellin beschriebene süfse Substanz stimmt in allen Hauptcharacteren mit dem Manna-Süfs überein. (Journ. de Pharm. VIII. 198.)

G l y c i o n.

Glycyrrhizin. Süfsholz-Zuker.

Bereitung. — Dieser von Pfaff, Robiquet und Döbereiner, dann von Berzelius, der ihn zuerst rein darstellte' untersuchte Pflanzenstoff findet sich in dem Süfsholz (der Wurzel von *Glyzyrrhiza glabra* und *echinata*) und wird auf folgende Weise gewonnen: Ein durch Eindampfen bei gelinder Wärme konzentrirter heifs bereiteter Aufgufs der Süfsholzwurzel wird solange mit Schwefelsäure versetzt, als sich ein weifser Niederschlag bildet, Verbindung der Säure mit Glycion und Eiweifs. Man wascht diesen Niederschlag mit Wasser aus, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, und zuletzt mit etwas reinem Wasser. Hierauf behandelt man den Rükstand mit konzentrirtem Alkohol, welcher das schwefelsaure Glycion löst, aber nicht auf das Eiweifs wirkt. Die alkoholische Lösung wird tropfenweifse und solange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sie neutral reagirt. Es scheidet sich unter Entwiklung von Kohlensäure schwefelsaures Kali ab und das Glycion bleibt in der Flüssigkeit. Man filtrirt und dampft die Lösung des Glycions vorsichtig zur Trokne ein. — Auf ähnliche Art kann man das Glycion aus dem Lakrizensaft *(Succus liquiritiae)* erhalten, nur mufs dieser vor der Fällung mit Schwefelsäure noch durch Eiweifs geklärt werden.

Eigenschaften. — Das Glycion bildet eine feste gelbe durchscheinende nicht krystallinische Masse, ohne Geruch und von eigenthümlich süfsem Geschmak. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die wässrige Lösung wird von den Säuren niedergeschlagen, indem unlösliche Verbindungen des Glycions mit der Säure entstehen. Auch mit Basen ist das Glycion sich zu vereinigen fähig; es bildet daher Niederschläge mit den meisten Metall-Salzen, namentlich mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, dann mit doppelt Chlorzinn. Durch dieses Verhalten gegen Säuren und Basen ist

es genau von den übrigen süſsen Stoffen unterschieden. — Das Glycion ist unfähig der Weingährung. — Seine Zusammensetzung kennt man noch nicht.

Anwendung. — Man gebraucht diesen süſsen Stoff nicht im isolirten Zustande, sehr häufig aber in dem folgenden Arzneimittel.

Arzneimittel mit Glycion.

Radix Liquiritiae. (*Glyzyrrhiza glabra* und *echinata.*) Wir haben Analysen der Süſsholzwurzel von Robiquet und Trommsdorff. Robiquet untersuchte die Wurzel der *Glyzyrrhiza glabra* und fand folgende Bestandtheile: Glycion; Asparagin; scharfes kratzendes Harz; Wachs; braunen extractiven stikstoffhaltigen Farbstoff; Eiweiſs; Stärkmehl; Holzfaser; freie Aepfelsäure und Phosphorsäure, endlich einige Salze. (Ann. de Chim. LXXII. 143.) — Nach Trommsdorff enthält die Wurzel der *Glyzyrrhiza echinata*: Glycion; in Aether lösliches geschmakloses Weichharz; in Aether unlösliches geschmakloses Hartharz; bittern kratzenden Extractivstoff (Bitterstoff mit scharfem Harz?); eine Spur von Gerbstoff; gährungsfähigen Zuker, wenig; eine nicht näher untersuchte süſse Materie; Eiweiſs; Stärkmehl; Holzfaser; eine freie Pflanzensäure und Salze. (Trommsd. Taschenb. f. Scheidekünstl. 1827. 1.) — Die medizinisch wichtigen Bestandtheile sind das Glycion und das von Robiquet nachgewiesene scharfe Harz. Das Glycion läſst sich sowohl durch kaltes als durch kochendes Wasser ausziehen; das scharfe Harz ist zwar unlöslich in Wasser, es kann jedoch fein zertheilt darin suspendirt werden durch Vermittlung der übrigen Bestandtheile. Wenn man daher die Süſsholzwurzel nur als indifferentes süſses Mittel anwenden will, so reicht man sie im Aufguſs oder setzt sie erst, wenn eine Abkochung fast beendigt ist, (*sub finem coctionis*) den Dekokten zu. Soll sie aber durch das scharfe Harz zugleich reizend wirken, so wählt man die Form des Dekoktes, dessen kratzender Geschmak schon zeigt, daſs es viel Harz suspendirt halte.

Das Oelsüſs, (Glycerin, Scheeles Süſs,) welches sich bei der Verseifung und Pflaster-Bildung künstlich erzeugt, besitzt im Wesentlichen die Charactere des flüssigen Zukers unterscheidet sich aber genau davon durch seine Unfähigkeit in Weingährung überzugehen. Es hat kein weiteres Interesse für medizinische Chemie.

Die Eigenthümlichkeit des sog. Sarcocoll-Zukers, einer süfsen Substanz, welche in dem Sarcocoll oder Fischleim, einer gummiartigen Masse, die aus *Penaea Sarcocolla* ausschwitzt, vorkommen soll, ist mehr als problematisch.

Anhang.

Die Natur des eigenthümlich süfs schmekenden Stoffes in der Wurzel des *Polypodium vulgare* ist noch nicht genau bestimmt. Nach Bucholz ist er sog. süfser Extractivstoff (flüssiger Zuker?), nach einer neuern Untersuchung von Desfosses nähert er sich dem süfsen Bestandtheil der Sarcocolla. Ich führe daher dieses Arzneimittel im Anhange an.

Radix Polypodii. (Polypodium vulgare.) — Diese Wurzel enthält nach Desfosses: eine dem Sarcocoll-Zuker ähnliche süfse Substanz; Manna-Süfs; gährungsfähigen Zuker; Vogelleim (Harz mit fettem Oel?); fettes Oel; rothbraunen extractiven Farbstoff; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. XIV. 276.)

Gummi.

Gattungs-Charactere: Das Gummi ist eine feste nicht krystallinische Masse, ohne Geruch und Geschmak, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, ohne Wirkung auf Jod, und sich aus der wässrigen Lösung nicht als weifses Pulver absetzend. Es enthält keinen Stikstoff in seiner Mischung.

Nach den bisherigen Untersuchungen sind zwei Arten dieser Gattung zu unterscheiden: das gemeine Gummi und der Pflanzenschleim.

Gemeines Gummi.

Natürliches Vorkommen. — Man findet diese schon in den ältesten Zeiten bekannte vegetabilische Substanz ungemein häufig in der Natur. Das in medizinischer Hinsicht wichtigste Vorkommen ist das in den offizinellen sog. schleimigen Pflanzen, welche unten nach der Geschichte dieser Gummiart aufgezählt sind.

Bereitung. — Das gemeine Gummi fliefst bisweilen freiwillig aus Vegetabilien aus und erhärtet an der Luft. Durch Behandlung mit konzentrirtem Alkohol reinigt man

es von fremden Beimengungen. — Um es im reinen Zustande aus den sog. schleimigen Pflanzen zu erhalten, werden diese zuerst mit kochendem Alkohol erschöpft, dann mit kaltem Wasser behandelt, welches das Gummi löst, aber nicht auf das allenfalls noch vorhandene Stärkmehl und kaum auf den Pflanzenschleim wirkt. Man dampft die Lösung des Gummis ein, fällt dieses daraus mit starkem Weingeist und troknet den mit Weingeist ausgewaschenen Niederschlag an der Luft. Die Gummi-Lösung kann auch vorsichtig zur Trokne eingedampft und der Rükstand noch mit Alkohol gereinigt werden. — Zu medizinischen Zweken wird das Gummi nur im unreinen Zustande durch directes Ausziehen der schleimigen Arzneimittel mit kaltem oder heifsem Wasser dargestellt.

Eigenschaften. — Das gemeine Gummi ist im reinen Zustande eine farblose, glänzende, durchsichtige oder wenigstens durchscheinende, nicht krystallinische Substanz, geruch- und geschmaklos oder von blofs fadem Geschmak. An der Luft verändert es sich im troknen Zustande nicht; feucht oder in Lösung schimmelt es, und geht in faule Gährung über. Bei der troknen Destillation liefert es nur die gewöhnlichen Produkte stikstofffreier Pflanzen-Stoffe. In kaltem und kochendem Wasser löst es sich leicht auf. Die konzentrirte Lösung hat eine dikliche, schleimige Konsistenz. In absolutem Alkohol und Aether, dann in fetten und ätherischen Oelen ist es ganz unlöslich. — Die Säuren fällen das Gummi nicht aus seiner wässrigen Lösung; sie scheinen es vielmehr, wenn sie nicht zersetzend darauf einwirken, noch leichter zu lösen als Wasser. — Mehrere Salzbasen können mit dem gemeinen Gummi chemische Verbindungen bilden, worunter einige unlöslich sind. Die Gummi-Lösung wird daher gewöhnlich niedergeschlagen von: halbessigsaurem Bleioxyd, und nicht selten von einfach essigsaurem Blei, salpetersaurem Queksilberoxydul und salpetersaurem Silber. — Mit Salpetersäure erhitzt liefert das

gemeine Gummi in der Regel, die jedoch einige Ausnahmen erleidet, Schleimsäure.

Bestandtheile. — Als Beispiel der Zusammensetzung des gemeinen Gummis führe ich die Analyse des arabischen Gummis von Berzelius an. Es enthält: 42,682 Kohlenstoff, 50,944 Sauerstoff, 6,374 Wasserstoff.

Anwendung. — Diese Gummi-Art wird sehr häufig medizinisch angewandt als indifferentes erweichendes und einhüllendes Mittel, theils isolirt abgeschieden, theils in den folgenden offizinellen Pflanzen.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil gemeines Gummi ist.

Altheae, Herba et Radix. (Althea officinalis.) — Die Eibisch-Wurzel enthält nach Leo Meyer folgende Bestandtheile: Gummi (mit einigen Salzen) 20; gemeines Stärkmehl 1,39; Alant-Stärkmehl 0,56; süfsen Extractivstoff (Zuker nach Bacon); Spuren eines scharfen Harzes; Spuren von Kleber; endlich Holzfaser, Aepfelsäure und Salze. (Berl. Jahrb. XXVII. 75.) — Bacon und Plisson fanden aufser diesen Bestandtheilen: Asparagin, welches einige Zeit als eigenthümliche Substanz unter dem Namen Althein aufgeführt wurde, und ersterer giebt ferner in der Eibisch-Wurzel die Gegenwart von fettem Oel und Eiweifs an. (Journ. de Chim. med. II. 551.) Nach Wittstock wird das Asparagin sehr wahrscheinlich während der Analyse künstlich erzeugt, es präexistirt nicht in der Eibisch-Wurzel und diese enthält aufser den obigen Stoffen wirklichen Rohrzuker. (Poggend. Ann. XX. 346.) S. ferner über diese Wurzel: Trommsdorff, in dessen n. Journ. d. Pharm. XIX. 156. — Das Gummi der Eibisch-Wurzel hat alle Hauptcharactere des gemeinen Gummis; es wird sowohl von einfach als von halb essigsaurem Bleioxyd gefällt. Salpetersäure bildet damit nach Leo Meyer keine Schleimsäure. — Die Blätter der *Althea officinalis* sind noch nicht genau untersucht, weil man ihren Hauptbestandtheil, das Gummi, längst kennt. Sie enthalten ferner noch eisengrünenden Gerbstoff.

Farfarae, Herba. (Tussilago Farfara.) — Man hat noch keine Analyse dieser Blätter, weifs aber aus mehreren Versuchen, dafs sie viel Gummi, dann eisengrünenden Gerbstoff und ohne Zweifel auch Bitterstoff enthalten.

Foeni graeci, Semina. (*Trigonella foenum graecum.*) — Auch dieses Arzneimittel ist noch nicht genau untersucht. Seine Hauptbestandtheile sind: Gummi, welches in ziemlich beträchtlicher Menge zugegen ist, so dafs 1 Theil des Samens mit 12 — 16 Theilen warmem Wasser einen diklichen Schleim bildet; ätherisches Oel, das den eigenthümlichen aromatischen Geruch dieses Samens hervorbringt; fettes Oel; Bitterstoff und Gerbstoff. Gemeines Stärkmehl enthält das *Foenum graecum* nicht, den sein Dekokt wird von Jod nicht gebläut.

Lini, Semen. (*Linum usitatissimum.*) — Nach der Analyse von Leo Meyer sind die Bestandtheile des Leinsamens folgende: Gemeines Gummi (L. Meyer nennt es Pflanzenschleim, es löst sich jedoch leicht und vollständig in kaltem Wasser); fettes Oel; wenig Wachs; Weichharz; sog. süfser Extractivstoff; gelber extractiver Farbstoff, wie es scheint mit etwas Gerbstoff gemengt; Stärkmehl; Pflanzen-Eiweifs; Kleber; Holzfaser; Essigsäure; Aepfelsäure und Salze. Die Asche der Hülse enthielt Kupferoxyd. (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1826. 71.) — Das Leinsamen-Gummi liefert bei der troknen Destillation essigsaures Ammoniak, ohne Zweifel nur wegen der Beimengung einer fremden stikstoffhaltigen Substanz; es bildet mit Salpetersäure gekocht Schleimsäure; in kaltem Wasser ist es wie schon bemerkt leicht auflöslich. Die Lösung wird durch einfach essigsaures Blei niedergeschlagen. — 1 Theil unzerstofsene Leinsamen geben mit 16 Theilen kochendem Wasser infundirt einen diklichen, fadenziehenden Schleim. Aus den zerquetschten Samen erhält man immer einen trüben diken Schleim, weil sich in diesem Falle zugleich das fette Oel im Wasser suspendirt. — Von dem zweiten Hauptbestandtheil dieses Arzneimittels, dem Leinöl (*Oleum Lini*) wird später die Rede sein. — (Ueber den Leinsamen s. ferner Vauquelin, Schweigg. Journ. IX. 93. u. Bostok, Gehl. Journ. f. Chem. Phys. u. Miner. VIII. 577.)

Malvae, Herba et flores. (*Malva rotundifolia* und *silvestris.*) — Man weifs von diesem Arzneimittel blofs, dafs Gummi sein Hauptbestandtheil ist. Die Tinktur der Blumen von *Malva silvestris* kann nach Payen und Chevallier als äufserst empfindliches Reagens auf Alkalien angewandt werden, indem sie durch die geringste Spur eines Alkalis grün gefärbt wird.

Psyllii, Semen. (*Plantago Psyllium.*) — Dieser Same ist so reich an Gummi (vielleicht Pflanzenschleim?), dafs 1 Theil mit 40 — 48 Theilen kochendem Wasser übergossen noch eine zähe schleimige Flüssigkeit bildet.

Symphyti, s. Consolidae majoris Radix. (*Symphytum officinale.*) — Diese Wurzel enthält aufser sehr viel Gummi, eisengrünenden Gerbstoff, Stärkmehl und einen süfsen Bestandtheil. Genauer ist sie noch nicht untersucht.

Aufser diesen Arzneimitteln, deren Hauptbestandtheil gemeines Gummi ist, gehört noch ein im isolirten Zustande ausgeschiedenes Gummi hieher, das arabische Gummi, welches aus mehreren Acacia-Arten, vorzüglich aus *Acacia tortilis* Forsk. und *A. vera* Willd. ausfliefst. — Dieser Pflanzenstoff besitzt die Hauptcharactere des gemeinen Gummis, so dafs nur noch folgende Eigenschaften davon zu erwähnen sind: 1 Theil arabisches Gummi bildet mit 3 Theilen heifsem Wasser einen diken Schleim. Durch Zusammenreiben mit ¼ Borax nimmt die Lösung eine gallertartige Consistenz an. Dreifach Chloreisen bildet ebenfalls mit dieser Flüssigkeit ein gallertartiges Coagulum. Durch einfach essigsaures Blei (Bleizuker) wird das arabische Gummi nicht gefällt und kann also recht gut gleichzeitig mit demselben verordnet werden; basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) bewirkt aber einen reichlichen käsigen Niederschlag. — Das *Gummi Senegal* von *Acacia Senegal* Willd. kömmt in seinen chemischen Characteren mit dem arabischen Gummi überein.

Pflanzen-Schleim.

Traganthstoff. Bassorin. Cerasin.

Diese zweite Art der Gattung Gummi, welche besonders in den unten anzuführenden offizinellen Pflanzen natürlich vorkömmt, unterscheidet sich von dem gemeinen Gummi vorzüglich durch folgenden Hauptcharacter: In kaltem Wasser ist der Pflanzen-Schleim sehr schwer löslich oder fast ganz unlöslich; er quillt darin zu einer diken, schleimigen oder gallertartigen Masse auf. In kochendem Wasser jedoch löst er sich. Seine übrigen Eigenschaften sind die der vorigen Art. — Der Pflanzen-Schleim ist nicht im isolirten Zustande, wohl aber in den folgenden Arzneimitteln offizinell.

Cydoniorum, Semina. (*Pyrus Cydonia.*) — Quittenkerne unzerstofsen mit kaltem Wasser übergossen und einige Zeit stehen gelassen, liefern einen farblosen, durchsichtigen, gallertartigen Schleim. 1 Theil dieser Samen bildet noch mit 40 Theilen Wasser

eine dikliche Flüssigkeit. Die zerquetschten Kerne erzeugen einen trüben Schleim, indem sich auch die übrigen Bestandtheile des Samens in dem Wasser vertheilen. Der Quittenschleim wird von Säuren coagulirt. Einfach essigsaures Blei trübt ihn blofs, aber basisch essigsaures Bleioxyd fällt ihn reichlich.

Gummi Cerasorum, aus *Prunus avium* und *Cerasus* ausfliefsend. — Dieses bekannte Gummi besteht gröfstentheils, nach Berzelius bis zu $^4/_5$, ja selbst zu $^9/_{10}$, aus Pflanzenschleim; es enthält ferner noch gemeines Gummi und nicht selten eisenbläuenden Gerbestoff aus den Rinden der Kirschbäume. — Das Pflaumen-Gummi, *Gummi Prunorum*, welches aus *Prunus domestica* ausschwitzt, hat alle Charactere des Kirsch-Gummis.

Gummi Tragacanthae, aus mehreren *Astragalus* Arten und wie es scheint vorzüglich aus *A. verus* Olivier. ausfliessend. — Nach der Analyse von Bucholz enthält dieses Arzneimittel in 100 : 57 gemeines Gummi und 43 Pflanzenschleim. Mit diesem letztern sind noch veränderliche Mengen von Stärkmehl gemengt und besonders beträchtliche in den geringern gelb oder braun gefärbten Traganth-Sorten. — Mit kaltem Wasser übergossen quillt das, auch vorher nicht zerstofsene, Traganth-Gummi zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Masse auf. In kochendem Wasser löst es sich, die Lösung ist aber immer trüb. Dieses Dekokt wird von Jod-Tinktur mehr oder weniger intensiv blau gefärbt; das durch kaltes Wasser aufgequollene Traganth-Gummi zeigt diese Stärkmehl-Reaction in geringerem Grade. 1 Theil Traganth bildet mit 24 Theilen Wasser einen sehr diken Schleim, und mit 48 Theilen noch eine ziemlich schleimige Flüssigkeit. — Das gemeine Gummi des Traganths trübt einfach essigsaures Blei.

Salep. (Die Wurzel verschiedener *Orchis* Arten, zumal *Orchis Morio*, *mascula*, *bifolia*, *militaris*, *pyramidalis*, *ustulata*, *latifolia*, *maculata*, *Conopsea*.) — Nach der Untersuchung von Caventou bestehen die orientalischen Salep-Wurzeln gröfstentheils aus Pflanzen-Schleim; sie enthalten ferner wenig Gummi, sehr wenig gemeines Stärkmehl und einige Salze. (Trommsd. n. Journ. XIII. 99.) — Dieselbe Zusammensetzung haben die einheimischen *Orchis* Wurzeln. Nach Raspail enthalten sie während der Blüthezeit, und wenn sie alt sind, kein Stärkmehl; die jungen Wurzeln aber sind reich daran. — In kaltem Wasser schwillt der Salep auf, doch nicht in dem Grade wie das Traganth-Gummi. In kochendem Wasser löst er sich zu einer diken schleimigen Flüssigkeit. Essigsaures Blei bewirkt darin einen flokigen Niederschlag.

Stärkmehl.

Gattungs-Charactere: Das Stärkmehl ist eine weifse, pulverige oder aus kleinen nicht krystallinischen Körnchen bestehende Masse, ohne Geruch und Geschmak, unlöslich oder sehr schwer löslich in kaltem Wasser und damit nicht zur Gallerte aufquellend, aber leicht löslich in kochendem Wasser. Das Dekokt bildet beim Erkalten entweder einen zusammenhängenden Kleister und wird dann von Jod-Tinktur dunkelblau gefärbt; oder das Stärkmehl scheidet sich als Pulver aus der Flüssigkeit ab und wird dann von Jod nicht gebläut. Das Stärkmehl ist unlöslich in Alkohol. — (Diese Gattung unterscheidet sich folglich genau von dem gemeinen Gummi durch die Unlöslichkeit oder grofse Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Von dem Pflanzen-Schleim, mit dem das Stärkmehl unter allen Substanzen die meiste Aehnlichkeit hat, ist es ziemlich leicht dadurch zu unterscheiden, dafs der Schleim in kaltem Wasser aufquillt und weder von Jod gebläut wird, noch sich aus dem erkaltenden Dekokt als weifses Pulver absetzt.)

Die Gattung Stärkmehl zerfällt in zwei genau unterschiedene Arten: gemeines Stärkmehl und Alant-Stärkmehl.

Gemeines Stärkmehl.

Stärkmehl (ohne Zusatz). Amylon. Satzmehl. Kraftmehl. — *Amylum.*

Natürliches Vorkommen. — Diese schon in den ältesten Zeiten bekannte vegetabilische Substanz gehört wie das Gummi zu jenen, welche sich allgemein verbreitet im Pflanzenreiche finden. Man trifft das gemeine Stärkmehl in vorzüglich grofser Menge in den mehligen Samen, so z. B. in den Getreidearten, den Erbsen, Wiken, Bohnen, Kastanien, dem Mais, Reis u. s. w.; in den meisten fleischigen Wurzeln, namentlich den Kartoffeln, der Wurzel von *Dioscorea sativa*, *Paeonia officinalis*, *Arum maculatum*, *Convolvulus Mechoacanna*, *Lathyrus tuberosus*, *Aristolochia*

rotunda und *longa*, *Iris florentina*, *Menispermum palmatum*, *Colchicum autumnale*, *Trapaeolum tuberosum*, *Maranta arundinacea* und *indica*, *Convolvulus Batatas*, *Sagittaria sagittifolia*, *Nymphaea Lotus*, *Jatropha Manihot* u. a. Endlich findet sich auch Stärkmehl in reichlicher Menge in dem Stamm vieler Palmen.

Bereitung. — Die Gewinnung des Stärkmehls geschieht theils aus dem Waizen oder Spelt, theils aus den fleischigen Wurzeln, theils endlich aus den Palmen. Wir wollen jede dieser Methoden kurz betrachten.

1) Darstellung aus dem Waizen. — Die Waizenkörner werden solange in Wasser eingeweicht, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrüken lassen; hierauf läfst man das Wasser ab und zerquetscht den Waizen zwischen einem Walzwerk oder prefst ihn in Säken unter Wasser solange aus, als dieses noch milchig, mit Stärkmehl gemengt, abläuft. Aus dieser Flüssigkeit setzt sich allmählig das Stärkmehl zu Boden; der Kleber, welcher sich zu gleicher Zeit mit abgeschieden hat, geht in faule Gährung über und löst sich dann in der hiedurch gebildeten sauren Flüssigkeit wieder auf. Hierauf wird das Stärkmehl mit Wasser ausgewaschen, in leinenen Säken geprefst und endlich getroknet. Aus gutem Waizen erhält man im Mitteldurchschnitt beiläufig ein Drittel seines Gewichtes Stärkmehl. — Die ältere Methode den Waizen zu schroten, dann mit Wasser in saure Gährung zu versetzen und in Säken auszupressen ist langwieriger und weniger vortheilhaft.

2) Bereitung aus fleischigen Wurzeln. — In Europa werden zu diesem Zweke die Kartoffeln benützt. Man zerreibt sie zuerst, im Grofsen auf eigenen Mühlen, im Kleinen auf einem Reibeisen, und knetet und prefst sie dann auf einem Haarsieb unter beständigem Zuströmen von Wasser aus, bis dieses nicht mehr milchig abläuft. Das Stärkmehl wird mechanisch in dem Wasser zertheilt und fliefst mit demselben durch das Sieb ab. In der Ruhe lagert sich das Stärkmehl aus der Flüssigkeit zu Boden und

wird dann ausgewaschen und getroknet. — Auf ähnliche Art scheidet man das Stärkmehl aus den Wurzeln der *Maranta arundinacea* und *indica*, das sog. Arrow-Root, in Ost- und Westindien ab; ferner aus *Jatropha Manihot L.* (*Janipha Manihot* Kth.) die Cassava oder den Manioc in Südamerika; aus *Dioscorea sativa, alata, bulbifera etc.* in Ostindien; aus *Convolvulus (Ipomoea) Batatas* in beiden Indien; aus *Sagittaria sagittifolia* in China; aus *Nymphaea Lotus* in Aegypten u. s. w.

3) Gewinnung aus den Palmen. — In dem Mark mehrerer Palmen lagert sich Stärkmehl ab, welches unter dem Namen Sago in den Handel kömmt. Die beste Sorte desselben wird aus *Sagus Rumphii W.* erhalten; weniger guten Sago liefern *Sagus Raphia* Lam., *S. farinifera* Pers., *Caryota urens* und einige andere Palmen. — Dieses Stärkmehl wird mechanisch aus den gespaltenen Stämmen der Sago-Palmen herausgenommen, zur Reinigung mit Wasser angerührt, der Bodensatz ausgewaschen, dann durch eine mit kleinen Löchern versehene Metallplatte geprefst und in gelinde erwärmten Pfannen getroknet. Durch dieses Verfahren erhält der Sago die Form von kleinen Körnern, und durch das Tröknen bei künstlich erhöhter Temp. seine röthliche Farbe, das hornartige Ansehen und eine Beimengung von künstlichem Gummi.

Eigenschaften. — Das gemeine Stärkmehl ist im reinen Zustande ein weifses, geruch- und geschmakloses, beim Zerreiben knirschendes Pulver, das aus einer Menge kleiner, jedoch nicht krystallinischer Körnchen besteht. Im troknen Zustande verändert es sich nicht an der Luft. Bei der troknen Destillation liefert es keine besondern Produkte. Durch gelindes Erhitzen, blofses Rösten, verwandelt es sich in Gummi (Amidin. Stärkegummi.) — In kaltem Wasser löst sich das gemeine Stärkmehl nicht auf, in Wasser von 80° bis 100° aber ist es ziemlich leicht löslich. Die Lösung gesteht bekanntlich durch das Erkalten zu einer weichen, diken Masse, dem Stärke-Kleister. In

diesem Zustande ist das Stärkmehl nach Saussure und Caventou schon theilweise zersetzt und mehr oder weniger in Gummi (Amidin) verwandelt, welches sich durch kaltes Wasser von dem noch unveränderten Stärkmehl trennen läfst In Alkohol und Aether ist das Stärkmehl ganz unlöslich. — Gegen Jod zeigt diese Art des Stärkmehls die ganz characteristische Reaction, welche schon beim Jod S. 181 u. 182 ausführlich beschrieben wurde, und wodurch auch die geringsten Spuren von gemeinem Stärkmehl aufgefunden werden können. — Konzentrirte Schwefelsäure verkohlt das Stärkmehl nach und nach unter Entwiklung von schwefligsaurem Gas. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Kleesäure verwandelt. — In Aetzkali löst sich das Stärkmehl auf und mit Baryt, Kalk und Bleioxyd bildet es unlösliche chemische Verbindungen. — Gallusaufgufs und mehrere andere gerbestoffhaltige Flüssigkeiten bilden in der heifsen Lösung des Stärkmehls beim Erkalten derselben einen schmutzig gelben flokigen Niederschlag, Verbindung von Gerbstoff mit Stärkmehl. — Die wichtigste chemische Eigenschaft des Stärkmehls ist seine Umwandlung in Trauben Zuker (sog. Stärke-Zuker), welche einige Chemiker die Zuker-Gährung genannt haben. Diese Thatsache wurde zuerst von Kirchhoff beobachtet und später besonders von Saussure theoretisch untersucht. Am besten gelingt diese Zuker-Bildung, wenn man das Stärkmehl mit Wasser, dem eine kleine Menge Schwefelsäure zugesetzt wurde, anhaltend kocht. 100 Theile Stärkmehl fordern nach Kirchhoff mit 600 Theilen Wasser und 10 gemeiner Schwefelsäure ein 7 — 8 stündiges Kochen. Man neutralisirt die Schwefelsäure nach beendigter Operation mit Kreide, filtrirt die Flüssigkeit von dem Bodensatz von schwefelsaurem Kalk (Gips) ab, dampft sie ein und stellt den Syrup in die Kälte hin. — Saussure hat gezeigt, dafs die atmosphärische Luft keinen Einflufs auf diese Zuker-Bildung habe, dafs sich kein Gas aus der Flüssigkeit entwikle, die Schwefelsäure nicht zersetzt werde, und dafs

mau endlich mehr Trauben-Zuker erhalte, als man Stärkmehl angewandt hatte, nemlich aus 100 Amylon 110 Theile Zuker. Aus diesen Prämissen läſst sich nun die Theorie jenes Prozesses bilden. Der Trauben-Zuker unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung dadurch vom Stärkmehl, daſs er etwas mehr Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältniſs zur Wasserbildung, als dieses enthält. Das Stärkmehl nimmt also um sich in Trauben-Zuker umzuwandeln die Elemente des Wassers in sich auf. Die Schwefelsäure hat nach SAUSSURE wie es scheint nur den Zwek, die Lösung der Stärke dünnflüssiger zu machen und dadurch ihre Umbildung zu befördern. — Auch ohne Schwefelsäure kann diese Verwandlung in Zuker erfolgen, wenn nemlich Stärkekleister unter wiederholtem Zusatz von Wasser längere Zeit der Luft ausgesetzt wird; ferner, wenn Stärkmehl mit Kleber unter günstigen Umständen in Berührung ist, so namentlich bei dem Keimen der Getreide-Arten, insbesondere dem Malzen der Gerste zur Bierbereitung.

Bestandtheile. — Nach BERZELIUS enthält das bei 100 ° getroknete Kartoffel-Stärkmehl: 44,250 Kohlenstoff, 49,076 Sauerstoff, 6,674 Wasserstoff. — Hiemit stimmt die Analyse des Waizenstärkmehls von GAY-LUSSAC und THENARD und PROUT, dann jene des Arrow-Roots von PROUT sehr nahe überein.

Anwendung. — Das gemeine Stärkmehl wird nicht selten als einhüllendes und erweichendes indifferentes Mittel, dann als Nahrungsmittel zumal im Sago medizinisch angewandt. In pharmaceutischer Beziehung verdient seine Anwendung zur Bereitung von Brandtwein und Essig, nachdem es vorher in Zuker verwandelt ist, hier in Erinnerung gebracht zu werden.

KIRCHHOFF, SCHWEIGG. Journ. IV. 111. u. XIV. 389. — TH. v. SAUSSURE, Ann. de Chim. et de Phys. XI. 379. u. GILB. Ann. XLIX. 129. — CAVENTOU, Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. 337. — BERZELIUS, SCHWEIG. Journ. XI. 301. u. Lehrb. III. 308. — WALTL, das Amylon u. Inulin. Nürnberg. 1829.

Arzneimittel mit gemeinem Stärkmehl.

Hordeum. Semina Hordei. (*Hordeum vulgare, hexastichon, distichon.*) — Die reifen Gerstenkörner enthalten nach Einhof: 70,05 Mehl, 18,75 Hülsen und 11,20 Wasser. Das Mehl selbst besteht ebenfalls nach Einhof aus: Stärkmehl (mit noch etwas Kleber) 67,18; flüssigem Zuker 5,21; Gummi 4,62; Kleber 3,52; Eiweifs 1,15; unreiner Holzfaser, Wasser und Salzen. (Gehl. Journ. d. Chem. VI. 62.) — Nach Proust findet sich im Gerstenmehl noch eine besondere sägespähnartige Substanz, das Hordein, welches ich bei der Holzfaser anführen werde. Endlich geben Fourcroy und Vauquelin noch 1 Proc. eines diken grünlich braunen Oels, von Fusel Geruch und Gesmak, dann etwas Essigsäure als Bestandtheile des Gerstenmehls an.

Secale cereale. — Das Roggenmehl fand Einhof folgendermafsen zusammengesetzt: Stärkmehl 61,07; flüssiger Zuker 3,28; Gummi 11,09; Kleber 9,48; Eiweifs 3,28; Holzfaser 6,38; eine freie Säure und Verlust 5,62. (Gehl. Journ. d. Chem. V. 131.)

Triticum vulgare Vill., *turgidum* L., *durum* Desf., *Spelta* L., *monococcum* L., *dicoccum* Schrk. *etc.* — Die Bestandtheile des Waizenmehls sind nach A. Vogel: Stärkmehl 68,0; flüssiger Zuker 2,3; Gummi 2,5; feuchter Kleber 24,3; Eiweifs 1,5. (Schweigg. Journ. XVIII. 381.) Das feinste Mehl aus Spelt enthält nach demselben Chemiker 74 Proc. Stärkmehl, dann die übrigen Bestandtheile des Waizenmehls.

Lichen islandicus. (*Cetraria islandica.*) — Nach der Analyse von Berzelius enthält dieses Arzneimittel folgende Bestandtheile: Stärkmehl 44,6; Bitterstoff 3,0; gelben extractiven Farbstoff 7,0; grünes Wachs 1,6; flüssigen Zuker 3,6; Gummi 3,7; stärkmehlartiges Skelet (unreine Holzfaser) 36,2; Spuren von Gallussäure, dann Weinstein, weinsteinsauren und phosphorsauren Kalk 1,9. (Schweigg. Journ. VII. 317.) — Die wichtigen Bestandtheile sind das Stärkmehl und der Bitterstoff. Berzelius führt das Stärkmehl des isländischen Mooses als eigenthümlich auf unter dem Namen Moos-Stärkmehl. Diese Substanz bildet eine harte, spröde, auf dem Bruche glänzende Masse, die fast unlöslich in kaltem Wasser ist, aber darin zu einem weichen undurchsichtigen Schleim aufschwillt, sich ferner in kochendem Wasser zu einer diklichen Flüssigkeit löst, welche beim Erkalten gelatinirt. Durch Jod-Tinktur wird das Moos-Stärkmehl dunkel schwarzblau gefärbt. Sehr wahrscheinlich ist dieser Körper ein Gemeng von gemeinem Stärkmehl und Pflanzenschleim. — Der Bitterstoff des isländischen Mooses hat die

Haupteigenschaften des Bitterstoffs im Allgemeinen. (S. hierüber: Herberger, in Buchn. Repert. XXXVI. 226.) Durch kalte Aetzkali-Lösung kann er ziemlich leicht und vollständig aus der Flechte ausgezogen werden. Man benützt diese Eigenschaft, wenn das isländische Moos als Nahrungsmittel angewandt werden soll und wenn man es in der Medizin ohne den Bitterstoff, blofs als indifferentes schleimiges Mittel gebrauchen will.

Alant-Stärkmehl.

Inulin. Alantin. Dahlin. Datiscin. Elecampe.

Natürliches Vorkommen. — Diese zweite Art der Gattung Stärkmehl wurde von V. Rose in der Alant-Wurzel, der Wurzel von *Inula Helenium* entdekt. Das Alant-Stärkmehl findet sich noch in mehreren andern Pflanzen ziemlich häufig verbreitet; so nach Waltl in der Wurzel von *Cichorium Intybus* und *Leontodon Taraxacum*; in den Wurzel-Knollen der Dahlien oder Georginen, und in der Wurzel von *Helianthus tuberosus* nach Payen; in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum* nach John; im Kraute von *Datisca cannabina* nach Braconnot. — *Angelica Archangelica*, *Colchicum autumnale*, *Menyanthes trifoliata*, *Acorus Calamus*, *Iris florentina etc.* enthalten nach Waltl nur gemeines, kein Alant-Stärkmehl, gegen die frühern Angaben. Waltl fand überhaupt das Alant-Stärkmehl nur in den Pflanzen aus der natürlichen Familie der *Compositae* oder *Synanthereae*, in den Linneischen Syngenesisten. Es kömmt nach jenem Chemiker immer für sich allein, nie zugleich mit gemeinem Stärkmehl gemengt vor.

Bereitung. — Man kann sich dieses Stärkmehl nach Waltl am einfachsten aus der Wurzel des *Cichorium Intybus* verschaffen. Diese Wurzel wird zerrieben, mit Wasser ausgekocht, das Dekokt filtrirt, zur Syrupsdike eingedampft und zum Erkalten hingestellt. Das Alant-Stärkmehl setzt sich als eine körnige Masse zu Boden. Man wascht es zu wiederhohltenmalen mit kaltem Wasser, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, prefst das zurükbleibende rein weifse Stärkmehl aus und troknet es in gelinder Wärme, welche 36 — 40 ° C. nicht übersteigt.

Eigenschaften. — Das Alant-Stärkmehl unterscheidet sich von der vorigen Art wesentlich durch folgende Charactere: Seine konzentrirte Lösung in kochendem Wasser bildet beim Erkalten keinen Kleister, sondern setzt das Alant-Stärkmehl wieder als weifses Pulver oder in Körnchen ab. Durch Jod wird das Alant-Stärkmehl nicht blau gefärbt.

Dieses Stärkmehl findet blofs als Nebenbestandtheil einiger Arzneimittel medizinische Anwendung.

Das Amydin von Saussure, welches sich beim Erhitzen des gemeinen Stärkmehls mit und ohne Wasser bilden soll, scheint ein inniges Gemeng von Gummi und Stärkmehl zu sein. — Von dem Moos-Stärkmehl war schon oben bei *Lichen islandicus* die Rede. — Die stärkmehlartige Faser von Einhof ist nach Vauquelin, Clouet und Zenneck ein Gemeng von Stärkmehl mit Holzfaser. Dieselbe Zusammensetzung dürfte wohl auch das stärkmehlartige Gerippe des isländischen Mooses haben.

Holzfaser.

Pflanzenfaser. Vegetabilischer Faserstoff.

Gattungs-Charactere: Die Holzfaser ist eine weifse, feste, nicht krystallinische Masse, meistens von fasriger Textur, geruch- und geschmaklos, stikstofffrei und im unzersetzten Zustande unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Ich beschränke mich auf die Angabe dieser Haupteigenschaften, da die Holzfaser nur insofern offizinell ist, als sie den fasrigen Bestandtheil, das Skelet der Pflanzen bildet, nie aber als medizinisch wirksamer Stoff in einem Arzneimittel vorkömmt.

Zu der Holzfaser gehören, vor der Hand als blofse Varietäten derselben, einige Stoffe, welche unter besondern Namen beschrieben wurden: Die Mark-Faser (Medullin), der fasrige Theil des Pflanzen-Marks; die Kork-Faser (Suberin), die Schwamm-Faser (Fungin) und das Pollenin, der unlösliche Theil des Blüthenstaubs der Vegetabilien. Die drei zuletzt genannten Körper sollen Stikstoff enthalten; es ist aber nicht mit vollkommener

Genauigkeit ausgemittelt, ob dieser wirklich ihnen oder nicht allenfalls einer fremden Beimengung angehöre. — Das von PROUST als ein eigenthümlicher Stoff des Gerstenmehls aufgeführte Hordein ist nach BRACONNOT ein Gemeng von Holzfaser, Stärkmehl und einer stikstoffhaltigen Substanz.

Gerbstoff.

Gattungs-Charactere: Der Gerbstoff ist ein fester, zum Theil krystallinischer, im reinen Zustande farbloser durchsichtiger Körper, ohne Geruch und von sehr herbem, zusammenziehendem, nicht bitterm Geschmak. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung färbt und fällt die Eisenoxyd-Salze dunkelblau oder dunkelgrün. Sie wird von Leim-Auflösung schmutzig weifs niedergeschlagen.

Man kennt bis jetzt zwei Arten dieser Gattung, den eisenbläuenden und den eisengrünenden Gerbstoff.

Eisenbläuender Gerbstoff.

Gerbstoff (ohne Zusatz). Tannin. Gerbender Extractivstoff. Gerbesäure.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Obwohl adstringirende gerbstoffhaltige Pflanzen schon in den ältesten Zeiten bekannt waren, so wurde der Gerbstoff doch erst von DEYEUX 1793 und genauer von SEGUIN 1797 als eine besondere Substanz erkannt. Später wurde dieser Körper von vielen Chemikern, insbesondere von PROUST, DAVY, TROMMSDORFF, untersucht und von BERZELIUS im J. 1827 rein dargestellt. — Man findet den eisenbläuenden Gerbstoff ungemein häufig verbreitet in der Natur, in sehr vielen adstringirenden Pflanzen. Aufser in den unten genannten Arzneimitteln kömmt er besonders häufig vor in vielen Baumrinden, Hölzern und in Wurzeln; dann in den Zweigen und Blättern des *Rhus Coriaria* und *typhina*. (Schmak, Sumach.)

Bereitung. — Nach der Methode von BERZELIUS bereitet man zuerst einen warmen Aufgufs von Galläpfeln,

klärt diesen durch Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtrirt. Der klaren Flüssigkeit wird dann solange mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt, als der hiedurch gebildete Niederschlag nach einer Stunde noch zu einer klebrigen halbflüssigen Masse zusammenbakt. Diese enthält aufser schwefelsaurem Gerbstoff noch fremde Bestandtheile (sog. oxydirten Extractivstoff), welche den Gerbstoff verunreinigen würden, wenn man sie nicht durch diese Fällung entfernte. Die saure Flüssigkeit über dem genannten Bodensatz wird nun abfiltrirt und vorsichtig mit konzentrirter Schwefelsäure gemischt, solange diese noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Gerbstoff bildet. Man wascht denselben mit verdünnter Schwefelsäure aus und löst ihn dann in reinem Wasser. Die Lösung wird mit fein gepulvertem kohlensaurem Bleioxyd gerüttelt. Es fällt sich unter Entwiklung von kohlensaurem Gas schwefelsaures Bleioxyd, der Gerbstoff wird frei und bleibt gelöst. Man filtrirt die Lösung und dampft sie vorsichtig zur Trokne ein, wodurch ein Gemeng von reinem mit durch den Sauerstoff der Luft oxydirtem Gerbstoff (Gerbstoff-Absatz) zurükbleibt. Dieses Gemeng wird mit Aether bei einer Temp. von 30 ° digerirt. Der reine Gerbstoff löst sich, der oxydirte nicht. Man überläfst die ätherische Lösung der Verdunstung bis zur Trokne; der reine Gerbstoff bleibt zurük. — (Ueber Darstellung des Gerbstoffs durch kohlensaures Kali nach einer zweiten ebenfalls von Berzelius angegebenen Methode s. dessen Lehrb. III. 571 u. 7tr Jahrsb. 1828. 250.)

Eigenschaften. — Der reine eisenbläuende Gerbstoff ist eine feste, nicht krystallinische, farblose oder höchstens lichtgelbe, durchsichtige Masse, ohne Geruch und von sehr herbem, zusammenziehendem, aber nicht bitterm Geschmak. Er röthet Lakmus stark. An der Luft verändert er sich im troknen Zustande nicht; feucht aber oder in wässriger Lösung zieht er begierig Sauerstoff an, färbt sich gelb,

dann braun und bildet einen dunkelbraunen Bodensatz, sog. oxydirten Gerbstoff, oder Gerbstoff-Absatz. — Bei der Zersetzung in der Wärme liefert er keine stikstoffhaltigen Produkte. In Wasser, Weingeist und Aether löst sich der eisenbläuende Gerbstoff leicht auf. Die wässrige Lösung wird gefällt von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Kleesäure, Weinsteinsäure und Aepfelsäure. Die Niederschläge sind Verbindungen der Säure mit dem Gerbstoff. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Der eisenbläuende Gerbstoff kann sich ferner mit den meisten Salzbasen vereinigen; die Verbindungen sind gewöhnlich unlöslich oder schwer löslich, daher bilden fast alle Metallsalze Niederschläge in den Lösungen gerbstoffhaltiger Pflanzen. Besonders characteristisch verhält sich dieser Gerbstoff gegen die Eisenoxyd-Salze, welche er noch bei sehr starker Verdünnung blau färbt, mit einem Stich ins Violette, und bei gröfserer Konzentration dunkel blauschwarz fällt, als Gerbstoff-Eisenoxyd. — Unter den organischen Substanzen bewirken besonders der Leim (die Gallerte) und das Eiweifs reichliche Niederschläge in der Gerbstoff-Lösung.

Bestandtheile. — Berzelius fand im möglichst reinen und troknen eisenbläuenden Gerbstoff, wie er in der Verbindung mit Bleioxyd vorkömmt: 51,65 Kohlenstoff, 44,84 Sauerstoff, 3,51 Wasserstoff.

Anwendung. — Im isolirten Zustande wird der eisenbläuende Gerbstoff nicht medizinisch angewandt, sehr häufig aber in den folgenden Arzneistoffen als tonisches zusammenziehendes Mittel. — Seine technische Anwendung in der Gerberei ist allgemein bekannt.

Deyeux, Ann. de Chim. XVII. 3. — Seguin, Lelièvre u. Pelletier, Ann. de Chim. XX. 15. u. 53. — Proust, Scheer. Journ. d. Chem. II. 252. u. X. 91. — Davy, Philos. Transact. 1803. 233. u. Gehl. Journ. d. Chem. IV. 343. — Trommsdorff, Gehl. Journ. d. Chem. III. 111. — Berzelius. Lehrb. III. 566.; Pogg. Ann. X. 257. u. Jahrb. 1828. 248.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil eisenbläuender Gerbstoff ist.

Bistortae, Radix. (*Polygonum Bistorta.*) — Man hat noch keine Analyse dieser Wurzel. Das Dekokt derselben fällt die Eisenoxyd-Salze dunkelblau; ihr Hauptbestandtheil ist also eisenbläuender Gerbstoff; sie enthält ferner etwas Stärkmehl.

Caryophillatae, Radix. (*Geum urbanum.*) — Die Bestandtheile dieses Arzneimittels sind nach Trommsdorff: ätherisches Oel 0,04; Harz 4,0; eisenbläuender Gerbstoff; Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; Holzfaser und Salze. (Trommsd. n. Journ. II. 53.)

Gallae. — Die Galläpfel sind bekanntlich Auswüchse, welche auf einigen Eichen im südlichen Europa und in Kleinasien, besonders *Quercus infectoria* Oliv., durch den Stich eines Insektes, der Gallwespe, *Cynips Gallae tinctoriae L.*, entstehen. (Aehnliche Auswüchse, die sog. Knoppern, erzeugen sich auf den in Deutschland einheimischen Eichen durch den Stich mehrerer anderer *Cynips* Arten.) — Nach der Untersuchung von Berzelius enthalten die Galläpfel: eisenbläuenden Gerbstoff; Gallussäure; oxydirten Gerbstoff, durch das Troknen der Galläpfel an der Luft gebildet; Holzfaser und unter den Salzen Gerbstoff-Kali und Gerbstoff-Kalk. (Lehrb. III. 570.) — Die Menge des Gerbstoffs beträgt nach Davy 26 Proc. und die Quantität der Gallussäure 6,2; Braconnot erhielt dagegen 20 Proc. Gallussäure. Endlich werden noch von andern Chemikern: ätherisches Oel, Gummi und Essigsäure als Bestandtheile der Galläpfel angegeben, und Braconnot beobachtete, daſs die Galläpfel in Weingährung überzugehen fähig sind, wornach sie also auch Zuker enthalten würden.

Granati, Cortex Radicis. (*Punica Granatum.*) — Die in neuern Zeiten als Wurmmittel offizinell gewordene Granatwurzel-Rinde hat im troknen Zustande nach Wackenroder folgende Zusammensetzung. talgartiges etwas ranziges Oel 2,46; eisenbläuender Gerbstoff 21,92; Stärkmehl mit etwas Pflanzenschleim; Eiweiſs; Holzfaser und Salze. (Comment. de Anthelmint. Gotting. 1826.) — Mitouard giebt ferner als Bestandtheile derselben an: krystallisirbaren Zuker 1,33; Manna-Süſs 1,72 und Gallussäure 6,59. (Journ. de Pharm. X. 352.)

Lignum campechianum. (*Haematoxylon campechianum.*) — Nach der Analyse von Chevreul sind die Bestandtheile dieses Holzes folgende: Hämatin (Hämatoxylin), ein rother, krystallinischer, stikstoffhaltiger extractiver Farbstoff; eine rothbraune Materie, ohne Zweifel oxydirter Gerbstoff, analog dem China-Roth; ätheri-

sches Oel; Fett oder Harz; eine kleberartige Substanz; Holzfaser; freie Essigsäure und Salze, worunter essigsaures Ammoniak, Kali und Kalk, dann kleesaurer Kalk. (Schweigg. Journ. IV. 424. und VIII. 221 und 272.) — Obwohl Chevreul keinen eisenbläuenden Gerbstoff unter den Bestandtheilen des Campecheholzes angiebt, so ist doch kein Zweifel, dafs dieser in reichlicher Menge darin enthalten sei und den medizinisch wirksamen Bestandtheil desselben bilde. Es ist nemlich längst bekannt, dafs das Campecheholz einen herben, zusammenziehenden Geschmak besitzt und in seiner Lösung die Eisenoxyd-Salze dunkelblau färbt und niederschlägt. Auch die Gegenwart der rothbraunen (kastanienrothen) Materie von Chevreul, welche die Leimauflösung fällt und überhaupt ganz mit dem oxydirten Gerbstoff übereinkommt, spricht sehr für diese Ansicht. — Der heifs bereitete Aufgufs des Campecheholzes ist lebhaft braunroth; er wird von Säuren heller gefärbt und durch Alkalien dunkel karminroth; doppelt Chlorzinn bildet darin einen dunkel violetten Niederschlag; essigsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd fällen blau mit einem Stich ins Violette. Diese Niederschläge sind Verbindungen des Farbstoffs, des Hämatins, mit dem Metalloxyde.

Quercus, Cortex. (*Quercus Robur* Willd. und *Quercus pedunculata* Ehrh.) — Berzelius fand in der Eichenrinde dieselben Bestandtheile wie in den Galläpfeln, nemlich: eisenbläuenden Gerbstoff; Gallussäure; oxydirten Gerbstoff; Holzfaser und Salze; dann ferner noch Gallertsäure. (Lehrb. III. 570. und Jahresb. 1828. 248. S. ferner: Gerber, in Brand. Arch. XXXVIII. 272.)

Uvae ursi, folia. (*Arbutus Uva ursi.*) — Nach einer ausführlichen Analyse von Meissner sind ihre Bestandtheile folgende: eisenbläuender Gerbstoff mit etwas Gallussäure 36,4; harziges Blattgrün; schwarzgrünes Harz; sog. Extractivstoff (Bitterstoff); Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; Holzfaser; freie Gallussäure und Salze. (Berl. Jahrb. f. d. Pharm. XXIX. 87.) — Die Verwechslung der Bärentrauben-Blätter mit jenen des *Vaccinium Vitis Idaea* läfst sich nicht nur durch die äufsern Charactere, die vielen kleinen Punkte an der untern Fläche der Blätter des *Vacc. Vit. Idaea* erkennen, sondern auch noch chemisch dadurch, dafs der Aufgufs dieser letztern von Eisenoxyd-Salzen grün gefärbt wird und nicht dunkelblau, wie jener des *Arbutus Uva ursi.* — Eine Verfälschung mit Buchsblättern erkennt man, abgesehen von den äufsern Characteren, daran, dafs der Aufgufs der Buchsblätter von Eisenoxyd-Salzen nicht verändert oder höchstens etwas dunkler braun gefärbt wird.

Eisengrünender Gerbstoff.

Natürliches Vorkommen. — Auch diese, von Berzelius zuerst rein dargestellte, Art des Gerbstoffs findet sich sehr häufig im Pflanzenreich, namentlich in den unten aufgeführten Arzneimitteln. Aufser in diesen kömmt der eisengrünende Gerbstoff noch in einer sehr grofsen Zahl verschiedenartiger Pflanzen vor, so dafs seine Verbreitung allgemeiner ist, als die des eisenbläuenden Gerbstoffs.

Die Bereitung dieses Körpers geschieht am besten aus einem warmen Aufgufs des Catechu durch Fällung mit Schwefelsäure, ganz analog der Darstellung des eisenbläuenden Gerbstoffs. Nur am Ende der Operation tritt die Modification ein, dafs man die wässrige Lösung im luftleeren Raum zur Trokne eindampft, statt die Verdunstung an der Luft vorzunehmen und den Rükstand mit Aether auszuziehen. Döbereiner erhielt den eisengrünenden Gerbstoff aus seiner Lösung in Aether im krystallisirten Zustande.

Eigenschaften. — Die Hauptunterschiede dieser Art von der vorigen sind folgende: Der eisengrünende Gerbstoff färbt und fällt die Eisenoxyd-Salze nicht blau, sondern dunkelgrün. Seine Verbindungen mit Säuren sind leichter löslich in Wasser, als jene des eisenbläuenden Gerbstoffs. Auch mit Kali bildet er gewöhnlich löslichere Verbindungen.

Die Anwendung des eisengrünenden Gerbstoffs ist analog jener der vorigen Art als wirksamer Bestandtheil mehrerer adstringirender tonischer Mittel.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil eisengrünender Gerbstoff ist.

Catechu. Extractum s. Terra Catechu. Terra japonica. — Das Catechu wird durch Auskochen des Holzes und der unreifen Hülsen der *Acacia Catechu* Willd. und Eindampfen des Dekoktes zur Trokne erhalten. Nach andern Angaben gewinnt man es aus den Nüssen der *Areca Catechu* oder aus den Blättern der *Nauclea Gambir.* — Die am häufigsten im Handel vorkommende Sorte, das Catechu von Bombay enthält nach Davy folgende Bestandtheile: Eisengrünenden Gerbstoff 54,5; oxydirten Gerbstoff 34,0; Gummi 6,5; einige Salze und Unreinigkeiten. — Das Catechu aus Bengalen

ist weniger reich an reinem Gerbstoff, dagegen enthält es ebenfalls nach DAVY etwas mehr oxydirten, nemlich: 48,5 eisengrünenden und 36,5 oxydirten Gerbstoff (GEHL. Journ. d. Chem. IV. 362.)

Hippocastani, Cortex. (*Aesculus Hippocastanum.*) — Die Bestandtheile dieser Rinde sind nach PELLETIER und CAVENTOU: Eisengrünender Gerbstoff; röthlich braune harzige Materie (oxydirter Gerbstoff); Bitterstoff; rother extractiver Farbstoff; grünliches fettes Oel; Gummi; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. VII. 123.) — Nach CANZONERI sollte in der Roſskastanien-Rinde eine Pflanzen-Base vorkommen, das Aesculin. Weder die vorhin genannten Chemiker, noch CHEREAU, noch BUCHNER fanden aber einen solchen Stoff.

Kino. Gummi Kino. Gumbi gambiense s. rubrum. — Das Kino ist der durch Einschnitte ausflieſsende und an der Luft troknende Saft einer noch nicht ganz genau bekannten Pflanze. Dr. PARIS hat es indessen sehr wahrscheinlich gemacht, daſs das ächte afrikanische Kino von *Pterocarpus senegalensis* HOOKER komme. (Mag. f. Pharm. XVII. 112.) Die Angaben über die Mutterpflanzen des ostindischen, amerikanischen und neuholländischen Kino sind so widersprechend, daſs ich hierüber auf die Lehrbücher der Waarenkunde verweisen muſs. — VAUQUELIN fand in dem afrikanischen Kino-Gummi folgende Bestandtheile: Eisengrünenden Gerbstoff 75; rothen süſslich schmekenden Schleim, (Pflanzenschleim mit extractivem Farbstoff und einer süſsen Substanz?); Holzfaser und Salze. (Ann. de Chim. XLVI. 321.) — Je reichlicher sich das Kino in starkem Weingeist löst, je mehr es daher Gerbstoff und je weniger es Schleim oder Gummi und Unreinigkeiten enthält, um so brauchbarer ist es zu medizinischen Zweken.

Ratanhiae, Radix. (*Krameria triandra.*) Wir haben Analysen der Ratanhia-Wurzel von BÄRWINKEL, TROMMSDORFF, A. VOGEL, C. G. GMELIN und PESCHIER. Nach der Untersuchung von C. G. GMELIN sind ihre Bestandtheile folgende: Eisengrünender Gerbstoff 38,3; eine nicht näher bestimmte süſse Substanz; Gummi; Pflanzenschleim; Holzfaser und Salze. (BUCHOLZ, Taschenb. 1820. 100.) — BÄRWINKEL giebt noch Eiweiſs an, TROMMSDORFF eine ulminartige Materie, wahrscheinlich oxydirter Gerbstoff, VOGEL fand Stärkmehl, und nach PESCHIER soll die Ratanhia eine eigene Säure, die Krameria-Säure, enthalten. Die Eigenthümlichkeit derselben ist aber höchst problematisch. — GEIGER nimmt in der Ratanhia-Wurzel eine eigene Art von Gerbstoff an, den eisengrau-

fällenden. Nach den meisten Chemikern und meinen eigenen Beobachtungen wird aber das Ratanhia-Dekokt im verdünnten Zustande von dreifach Chloreisen und schwefelsaurem Eisenoxydul-Oxyd deutlich schmutzig grün niedergeschlagen. (Ueber die Unterscheidung des Ratanhia-Extracts vom Kino s. Vogel, Bucholz Taschenb. 1820. 73. u. Pfaffs Syst. d. Mat. med. VI. 250.)

Tormentillae, Radix. (*Tormentilla erecta L., Potentilla Tormentilla* Nestl.) — Ihre Bestandtheile sind nach Meissner: eisengrünender Gerbstoff 17,4; oxydirter Gerbstoff (Tormentill-Roth) 18,05; Harz; Wachs; Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; Holzfaser; eine Spur von ätherischem Oel und Salze. (Berl. Jahrb. XXIX. 61.) Dann enthält diese Wurzel noch Stärkmehl, da sie nach Geiger von Jod blau gefärbt wird.

Ulmi, Cortex interior. (*Ulmus campestris.*) — Man hat noch keine genaue Analyse dieser Rinde, weifs aber aus der Reaction ihres Dekoktes, dafs sie eisengrünenden Gerbstoff enthält. Davy erhielt aus 1 Unze Ulmenrinde 13 Grane Gerbstoff. (Gehl. Journ. d. Chem. IV. 376.)

Bitterstoff.

Gattungs-Charactere: Der Bitterstoff ist im reinen Zustande eine feste, weifse, öfters krystallinische Masse, ohne Geruch, von sehr bitterm nicht zusammenziehendem Geschmak, löslich in Wasser und Alkohol. Er färbt die Eisenoxyd-Salze weder blau noch grün und zeigt keine basischen Eigenschaften.

Nach den bisherigen Untersuchungen sind folgende Arten dieser Gattung zu unterscheiden: der gemeine Bitterstoff, das Weiden-Bitter, das Xanthopicrit, das Columbo-Bitter, das Enzian-Bitter, das Daphne-Bitter und das Caffee-Bitter.

Gemeiner Bitterstoff.

Bitterer Extractivstoff.

Dieser Körper ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden, sondern nur als eine gelb oder braun gefärbte Masse. Ich führe ihn demungeachtet als eigene Art auf, da man ihn bisher nicht weiter in andere unmittelbare

Substanzen zerlegt hat, und sein häufiges Vorkommen in Arzneimitteln eine genauere Beschreibung nothwendig macht.

Natürliches Vorkommen. — Der gemeine Bitterstoff findet sich in einer grofsen Menge von Pflanzen, namentlich in vielen tonischen, die Verdauung stärkenden Mitteln und in mehreren Abführmitteln. Die einzelnen derselben werde ich weiter unten anführen.

Bereitung. — Ein rein bitterer Pflanzentheil wird mit heifsem Alkohol ausgezogen und die Tinktur zur Trokne oder zur diken Extracts-Consistenz eingedampft. Den Rükstand kocht man mit Wasser, welches den Bitterstoff und einige andere Bestandtheile löst, aber das Harz, Fett u. s. w. ungelöst zurük läfst. Die wässrige Lösung wird mit einfach oder halb essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen; der Bitterstoff fällt sich in Verbindung mit Bleioxyd; in der Flüssigkeit bleiben Zuker, süfse Pflanzenstoffe u. s. w. Man wascht den Niederschlag aus, rührt ihn in einem Cylinder in reinem Wasser um und leitet in das Gemeng einen Strom von Schwefelwasserstoff-Gas. Es bildet sich Schwefelblei, welches viel Bitterstoff mit sich zu Boden reifst; die Flüssigkeit über demselben enthält ebenfalls Bitterstoff, aber gemengt mit den Säuren, welche mit Bleioxyd verbunden bei der obigen Fällung durch essigsaures Blei sich niederschlugen. Das Bitterstoff haltende Schwefelblei wird mit Alkohol oder Wasser ausgekocht und das Dekokt, wenn es keine Krystalle liefert, zur Trokne eingedampft.

Eigenschaften. — Der gemeine Bitterstoff ist, wie man ihn bis jetzt erhalten hat, eine gelbe oder braune, feste, spröde, nicht krystallinische Substanz, ohne oder nur von fadem Geruch, und von sehr bitterm Geschmak. Bei der troknen Destillation liefert er meistens kohlensaures Ammoniak, sehr wahrscheinlich nur darum, weil ihm ein stikstoffhaltiger Körper, Farbstoff, beigemengt ist. — In kaltem und kochendem Wasser löst sich der Bitterstoff sehr leicht auf. In absolutem Alkohol ist er gewöhnlich sehr schwer löslich, leicht aber in etwas Wasser haltendem.

Aether löst den gemeinen Bitterstoff meistens nicht. — Seine wässrige Lösung wird von Säuren heller und von Alkalien dunkler gefärbt. Die Eisenoxyd-Salze bringen weder einen blauen noch einen grünen Niederschlag hervor; sie zeigen entweder keine Wirkung, oder erzeugen nur eine dunkler braune Färbung oder einen solchen Niederschlag. Einfach und halb essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Queksilberoxydul und salpetersaures Silber fällen gewöhnlich den gemeinen Bitterstoff schmutzig gelb oder gelbbraun. — Die Leimauflösung bildet keinen Niederschlag mit diesem Körper.

Die Bestandtheile des gemeinen Bitterstoffs hat man nicht quantitativ bestimmt, weil man mit Recht annehmen kann, daſs er noch nicht chemisch rein dargestellt sei. Sehr wahrscheinlich enthält er im reinen Zustande keinen Stikstoff.

Anwendung. — Man gebraucht diesen Körper in der Medizin zwar nicht im isolirten Zustande, aber sehr häufig in den folgenden rohen Arzneistoffen und ihren Präparaten, besonders den bittern Extracten.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil gemeiner Bitterstoff ist.

1) Tonisch wirkender Bitterstoff.

Absinthii, Herba. (Artemisia Absinthium.) — Obwohl noch keine ganz genaue Analyse dieser Blätter gemacht worden ist, so kennt man doch ihre Hauptbestandtheile. Sie enthalten nemlich gemeinen Bitterstoff, der im Wesentlichen die oben beschriebenen Eigenschaften besitzt. (Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 341; ferner Leonardi, Journ. de Pharm. XIV. 620. u. Mag. f. Pharm. XXV. 56.) Ein zweiter Hauptbestandtheil ist das ätherische Oel; die Menge desselben beträgt nach Hagen und Dörfurth in 20 Pfunden der troknen Blätter 1, 1 ½ bis 2 Unzen. Aus der frischen Pflanze destillirt ist dieses Oel nach Fr. Hoffmann grün gefärbt, aus der (längere Zeit aufbewahrten) troknen aber braun; das grüne Oel wird durch das Alter ebenfalls braun. Das Wermuthöl hat den aromatischen Geruch des Wermuths, einen bitterlich scharfen Geschmak und ein spez. Gewicht von 0,972. Durch Salpetersäure

wird es nach VOGET zuerst grün, dann blau und endlich dunkelbraun gefärbt. Seine übrigen Charactere sind die später anzuführenden des ätherischen Oels im Allgemeinen. — Aufser diesen beiden vorzüglich wirksamen Stoffen enthält der Wermuth noch etwas eisengrünenden Gerbstoff und die gewöhnlichen indifferenten Bestandtheile der Blätter. Unter den Salzen der Wermuth-Blätter führt BRACONNOT salpetersaures Kali an und KUNSEMÜLLER essigsaures Kali. — Die Wermuth-Asche, in welcher viel kohlensaures Kali enthalten ist, wurde ehemals unter dem Namen *Sal Absinthii* medizinisch angewandt. — Die fast obsoleten Blätter der *Artemisia Abrotanum* haben im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie jene der *A. Absinthium.*

Alcornoco, Cortex. (*Bowdichia virgilioides* KTH.) — GEIGER fand in dieser nur noch wenig gebrauchten Rinde: Bitterstoff 7,5; eine eigenthümlich bitter schmeckende Substanz 3,0; eisengrünenden Gerbstoff 1,1; Harz 4,2; Gummi; Holzfaser und Salze. (TROMMSD. n. Journ. I. 448.) — BILTZ zog aus der Alcornoc-Rinde durch Aether eine krystallinische, fettige Substanz aus, deren Natur aber nicht genauer untersucht wurde. (BRANDES Archiv. XII. 46.)

Angusturae verae, Cortex. (*Bonplandia trifoliata* W.) — Die Bestandtheile dieses Arzneimittels sind nach FISCHER: gemeiner Bitterstoff 3,7; bitteres Harz 1,7; sog. Weichharz; elastisches Harz; ätherisches Oel 0,3; Gummi; Holzfaser und Salze. (Berl. Jahrb. 1816. 76.) — PFAFF giebt an (Syst. d. Mat. med. II. 61.), dafs BRANDE aus der Angustura freie Weinsteinsäure und weinsteinsaures Kali erhalten habe. In dem Auszug aus der Abhandlung von BRANDE in CRELLS chem. Ann. 1791. II. 240 u. 328. sind aber diese Bestandtheile nicht aufgeführt. — Die Angustura soll nach R. BRANDES eine eigene Pflanzenbase enthalten, die aber noch nicht näher beschrieben ist.

Aurantiorum, Fructus immaturi. (*Citrus Aurantium.*) — LEBRETON hat eine ausführliche Analyse dieser unreifen Früchte bekannt gemacht; sie enthalten: ätherisches Oel; nicht näher untersuchtes Fett; harziges Blattgrün; Hesperidin; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; freie Citronensäure, Aepfelsäure und Spuren von Gallussäure (?); Schwefel und einige Salze. (Journ. de Pharm. XIV. 377.) — Der medizinisch wirksame Bestandtheil ist der Bitterstoff. Das Hesperidin scheint ein physiologisch indifferenter Stoff zu sein. Seine wichtigsten chemischen Charactere werden später bei den neutralen Substanzen der 2ten Ordnung kurz betrachtet werden.

Cardui benedicti, Herba. (*Centaurea benedicta.*) — Soltmann fand diese Blätter zusammengesetzt aus: gemeinem Bitterstoff 15,5; harzigem Blattgrün 4,5; Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salzen, worunter essigsaures Kali. (Berl. Jahrb. 1815. 86.) — Morin giebt ferner an: ätherisches und fettes Oel; flüssigen Zuker und Spuren von Schwefel. (Brand. Arch. XXIV. 183.)

Fumariae, Herba. (*Fumaria officinalis.*) — Die Bestandtheile dieser Blätter sind nach Merk: gemeiner Bitterstoff; Harz (Blattgrün); Gummi; Stärkmehl; eine stikstoffhaltige Substanz, wahrscheinlich Eiweifs; Holzfaser und Salze, von welchen weinsteinsaurer Kalk zu nennen ist. (Trommsd. Journ. XX. 16.)

Nuces Juglandis immaturae et Nucum Juglandum, Cortex exterior s. putamen. (*Juglans regia.*) — Nach der Analyse von Braconnot enthalten die äufseren grünen Schalen der reifen Nüsse: Bitterstoff; eisengrünenden Gerbstoff; Blattgrün; Stärkmehl; Holzfaser; Citronensäure, Aepfelsäure und Salze, worunter kleesaurer Kalk. (Ann. de Chim. LXXIV. 303.) Der Bitterstoff hat das Besondere, dafs er an der Luft schnell Sauerstoff anzieht und sich dadurch in eine schwarze nicht näher bestimmte Masse verwandelt. — Wackenroder fand in dem frisch ausgeprefsten Saft der unreifen Nüsse: ein scharfes, widerlich schmekendes fettes Oel; ein weifses, talgartiges, mildes, fettes Oel; eine grüne wachsartige Substanz; ein rothes Fett; Gerbstoff; oxydirten Bitterstoff; Gummi; flüssigen Zuker; krystallisirbaren Zuker; Eiweifs; Stärkmehl und Salze. (Comment. de Anthelmint. Gotting. 1826.) Er sieht das scharfe fette Oel als den wirksamen Bestandtheil an. Als Wurmmittel hat dieses Oel ohne Zweifel Arzneikräfte, aber die tonische Wirkung der unreifen Nüsse bringt es gewifs nicht hervor.

Quassiae, Lignum et Cortex. (*Quassia amara L.* und *Quassia excelsa Wright.*) — Nach den Versuchen von Pfaff, Trommsdorff und Funke enthält das Quassien-Holz: Bitterstoff; Gummi; Holzfaser; eine Spur von ätherischem Oel und Salze, nemlich: kleesauren, weinsteinsauren und schwefelsauren Kalk, salpetersaures und schwefelsaures Kali, ein Ammoniak-Salz, Chlorkalium und Chlorcalcium. — Die Quassienrinde ist noch nicht näher untersucht; ihr Hauptbestandtheil ist gemeiner Bitterstoff.

Quercus, Glandes. — Nach Löwig sind die Bestandtheile der Eicheln: Bitterstoff 5,2; eisenbläuender Gerbstoff 9,0; Harz 5,2; fettes Oel 4,3; Gummi 6,4; Stärkmehl 38,0; Holzfaser 31,9 und einige Salze. (Buchn. Repert. XXVIII. 169.) Die Eicheln gehören also nicht zu den rein zusammenziehenden, sondern zu den bittern

adstringirenden Mitteln. Durch ihren beträchtlichen Gehalt an Stärkmehl wirken sie ferner einhüllend, erweichend und ernährend.

Simarubae, Cortex. (*Quassia Simaruba* L.; *Simaruba officinalis* Dec.) — Diese Rinde enthält nach Morin: Bitterstoff; Harz; nach Benzoe riechendes ätherisches Oel; eine moderartige Materie; Holzfaser; Aepfelsäure; eine Spur von Gallussäure und Salze, worunter essigsaures Kali, kleesaurer Kalk und ein Ammoniaksalz. (Journ. de Pharm. VIII. 57.) Nach Pfaff enthält sie ferner viel Pflanzenschleim.

Trifolii fibrini, Herba. (*Menyanthes trifoliata.*) — Nach der Untersuchung von Trommsdorff sind die Bestandtheile des frisch ausgepreſsten Saftes dieser Pflanze: Bitterstoff; eisengrünender Gerbstoff; Blattgrün; Eiweiſs; Gummi; Stärkmehl; Inulin, (das jedoch Waltl nicht fand); äpfelsaures und essigsaures Kali, endlich Wasser. — Der Rükstand des ausgepreſsten Krautes bestund aus: Blattgrün; Bitterstoff; braunem Gummi und Holzfaser. (Trommsd. Journ. XVIII. 72.)

Zu den Arzneimitteln mit tonisch wirkendem Bitterstoff gehören ferner noch folgende, die bisher nicht genauer untersucht wurden: *Herba Calcitrappae (Centaurea Calcitrappa); Herba Centaurei minoris (Erythrea Centaurium* Pers., *Chironia Cent.* Sm., *Gentiana Cent.* L.); *Herba Hederae terrestris (Glechoma hederacea)*, enthält zugleich eisengrünenden Gerbstoff; *Herba Marrubii albi* (*Marrubium vulgare*); *Herba Veronicae (Veronica officinalis)*, enthält ebenfalls eisengrünenden Gerbstoff; *Radix Cichorei (Cichorium Intybus); Radix Taraxaci (Leontodon Taraxacum.)*

2) Abführender Bitterstoff.

Aloe. — Dieses Arzneimittel ist der durch Auspressen oder Auskochen erhaltene und zur Trokne eingedampfte Saft der Blätter mehrerer Aloe-Arten, besonders der *Aloe socotrina*, *A. spicata*, *A. vulgaris* Dec., *A. arborescens* Dec. — Die besten Sorten sind die *Aloe lucida* und *socotrina*. Sie bestehen nach Trommsdorff aus: Bitterstoff 74,4; Harz 25,0; einer Spur von Gallussäure und Holzfaser oder Unreinigkeiten 0,6 — Die *Aloe hepatica* enthält, ebenfalls nach Trommsdorff: Bitterstoff 81,25; Harz 6,25; geronnenes Eiweiſs 12,5 und eine Spur von Gallussäure. (Trommsd. Journ. VI. 14.) — S. ferner Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 334, und über das Aloe-Bitter: Winkler, Trommsd. n. Journ. XXII. 67. — Gute Aloe löst sich bis auf sehr wenige Unreinigkeiten vollständig in Alkohol auf. Mit Wasser bildet sie nur eine trübe

Lösung; der Bitterstoff wird nemlich aufgelöst, das Harz aber nur in der Flüssigkeit suspendirt.

Bryoniae, Radix. (*Bryonia alba* und *dioica.*) — Nach der Analyse von Dulong sind die Bestandtheile der frischen Wurzel von *Bryonia alba*: Bitterstoff; festes grünes Oel; wenig Harz; sehr viel Stärkmehl; Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. XII. 154.) — Brandes und Firnhaber analysirten die trokne Wurzel und erhielten folgende Resultate: in Aether lösliches Harz; in Aether unlösliches Harz; Wachs; Bitterstoff; flüssigen Zuker; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; sog. Phytokoll (unreines Gummi?); verhärtetes Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Brandes Arch. III. 351.)

Colocynthides. Pomum Colocynthidis. (*Cucumis Colocynthis.*) — Wir haben eine ausführliche Analyse über das Mark dieser Frucht von Meissner, wornach es folgende Zusammensetzung besitzt: Bitterstoff 14,4; in Aether unlösliches bitteres Harz 13,2; bitterscharfes, grüngelbes, fettes Oel 4,2; sog. Extractivstoff von scharfem nur wenig bitterm Geschmak, löslich in Wasser, nicht löslich in konzentrirtem Alkohol (Gemeng von Harz, Bitterstoff und Gummi oder Farbstoff?); Gummi; Pflanzenschleim; eine stikstoffhaltige Substanz; durch Kali ausgezogenes Gummi (Schleim oder Gallertsäure) und Salze. Die Asche enthielt Kupferoxyd. (Trommsd. n. Journ. II. 22.) — S. ferner: Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 337. und über das Coloquinten-Bitter: Herberger, Buchn. Repert. XXXV. 363.

Rhei, Radix. (*Rheum australe* Don., *Rheum Emodi* Wallich.) — Die Bestandtheile der ächten russischen Rhabarber sind nach der Untersuchung von Schrader folgende: Bitterstoff 26,4; Harz 4,8; Schleim 12,8; Holzfaser 49,5; kleesaurer Kalk 4,5. (Berl. Jahrb. 1807. 123.) — Aufser diesen Bestandtheilen finden sich nach mehreren Beobachtern noch einige andere in der Rhabarber: Sie enthält nemlich eisengrünenden Gerbstoff, denn ihr Aufgufs wird von Eisenoxyd-Salzen dunkelgrün gefärbt; ferner enthält sie nach Peretti ätherisches und fettes Oel; nach Meissner flüssigen Zuker; nach Henry eine stärkmehlartige Substanz, wahrscheinlich gemeines Stärkmehl, denn die ächte russische Rhabarber wird nach Geiger von Jod-Tinktur grün gefärbt (Gemisch von blau des Jod-Stärkmehls und gelb der Wurzel), endlich mehrere Salze. — Die Eigenschaften des abführenden Bitterstoffs der Rhabarber (des sog. Rheïns oder Rhabarbarins) werden von den Chemikern, welche sich mit Untersuchungen über denselben beschäftigten: Tromms-

dorff, Schrader, Pfaff, Henry, Hornemann, Peretti, Vaudin, verschieden angegeben, was nur beweist, dafs man diesen Körper noch nicht im reinen Zustande kennt. — Carpenter, Ridolfi und Nani wollen in der Rhabarber eine eigenthümliche Pflanzen-Base entdekt und nach der 2ten und 4ten Methode der Bereitung der vegetabilischen Basen dargestellt haben. Abgesehen davon, dafs die Versuche dieser Chemiker ihre Angaben noch problematisch machen, hat Rahn-Escher bei Wiederholung derselben sie nicht bestätigt gefunden und statt des schwefelsauren Rhabarbarins von Carpenter nur ein Gemeng von schwefelsaurer Bittererde mit sog. Extractivstoff erhalten. (Verhandl. der vereinigt. ärztl. Gesellschft. d. Schweiz. 1828. II.; u. pharm. Central-Blatt 1830. 95.) — Die einheimische angepflanzte Rhabarber-Wurzel, von *Rheum palmatum*, fand Schrader folgendermafsen zusammengesetzt: Bitterstoff 24,0; Harz 2,8; Pflanzenschleim 14,8; Holzfaser 47,0; kleesaurer Kalk 9,0.

Sennae, Folia. (Cassia lanceolata Forsk. *s. C. orientalis* Pers. und *Cassia Senna* Lam. *s. C. obovata* Coll.) — Die Analyse der Sennes-Blätter von Lassaigne und Feneulle lieferte folgende Bestandtheile: Bitterstoff (Cathartin); harziges Blattgrün; sehr wenig ätherisches Oel; fettes Oel; gelben extractiven Farbstoff; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Aepfelsäure und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 16.) — Die Frucht-Hülse der obigen Pflanzen, die sog. Sennes-Bälge, *Foliculi Sennae*, der Offizinen, enthält nach Feneulle dieselben Bestandtheile wie die Blätter, nur weniger Bitterstoff. (Journ. de Pharm. X. 59.)

Weiden-Bitter.

Salicin. — *Salicina. Salicinum.*

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Diese eigenthümliche Art der Gattung Bitterstoff wurde von Leroux, einem französischen Pharmaceuten, im J. 1829 entdekt. Schon früher zwar hatte Buchner diese Substanz erhalten, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande. Braconnot fand später das Salicin in einigen Pappel-Arten und die Zusammensetzung dieses Körpers bestimmten Gay-Lussac d. j. und Pelouze. — Das Weiden-Bitter kömmt, wie schon der Name sagt, in der Rinde mehrerer Weiden vor, namentlich in *Salix Helix* L., in *Salix fissa* und *amygdalina*; dagegen nach Braconnot nicht in *Salix alba*,

triandra, (?) fragilis, caprea, (?) viminalis, babylonica, bicolor, incana, daphnoides und *russiliana*. Ferner findet sich diese Art von Bitterstoff in *Populus tremula, alba* und *graeca*, welche bekanntlich ebenfalls wie die Weiden der Familie der *Amentaceae Juss.* angehören. Mehrere andere Pappeln, namentlich *P. fastigiata* und *nigra*, enthalten aber nach Braconnot kein Weiden-Bitter.

Bereitung. — Die einfachste Methode der Darstellung des Salicins ist die von Braconnot. Man wählt am besten die Rinde von *Populus tremula* (Espe, Zitterpappel) oder von *Populus alba* (Silberpappel), kocht sie mit Wasser aus und fällt das Dekokt mit basisch essigsaurem Blei, welches Farbstoff und andere Nebenbestandtheile niederschlägt, aber nicht auf das Salicin wirkt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und ihr, zur Entfernung des überschüfsigen essigsauren Bleis, vorsichtig solange verdünnte Schwefelsäure zugetröpfelt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei entsteht, und bis ein geringer Ueberschufs von Schwefelsäure zugegen ist. Man filtrirt nun abermals, dampft die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ein, rührt darin gepulverte Knochenkohle um und filtrirt noch heifs. Durch das Erkalten schiefsen aus der so behandelten Flüssigkeit eine Menge kleiner nadelförmiger Krystalle von Weiden-Bitter an. Um diese vollkommen weifs zu erhalten, werden sie zwischen Leinwand ausgeprefst, in kochendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. (Ueber die Methode von Nees von Esenbek d. j. s. Brandes Archiv XXXV. 129. u. Mag. f. Pharm. XXXIII. 270.)

Eigenschaften. — Das Weiden-Bitter krystallisirt in kleinen vollkommen weifsen, etwas glänzenden Nadeln, unter der Luppe betrachtet in rechtwinklichen Blättchen, ohne Geruch und von sehr bitterm Geschmak. An der Luft verändert es sich nicht. Es schmilzt etwas über 100°, ohne zerlegt zu werden oder sich zu verflüchtigen und giebt bei diesem Schmelzen kein Krystall-Wasser ab. Bei der Zersetzung in der Hitze liefert es keine stikstoffhaltigen Pro-

dukte. — Das Salicin ist nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser; 100 Theile Wasser lösen nach GAY-LUSSAC und PELOUZE bei einer Temp. von 19,5 ° C. 5,6 Theile Salicin auf; in kochendem Wasser aber löst es sich sehr leicht, ja wie es scheint fast in jedem Verhältnifs. Auch in Alkohol löst sich dieser Körper, ungefähr in gleicher Menge wie in Wasser auf; in Aether und Terpentinöl ist er aber ganz unlöslich. — Mit den Säuren geht das Weiden-Bitter keine chemischen Verbindungen ein. PESCHIER hat zwar behauptet, dafs das Salicin basische Eigenschaften besitze; diese Meinung wurde aber durch die Versuche von GAY-LUSSAC, BRACONNOT und DUFLOS vollkommen widerlegt. Konzentrirte Schwefelsäure färbt das Weiden-Bitter purpurroth, und konzentrirte Salpetersäure gelb. BRACONNOT hat den durch Schwefelsäure gebildeten rothen Farbstoff, der sich weder in Wasser noch in Alkohol löst, Rutilin genannt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure erleidet das Salicin nach BRACONNOT eine besondere Zersetzung; es verwandelt sich in ein weifses, harzartiges, noch nicht ganz genau untersuchtes Pulver. — Aetzende Alkalien lösen das Salicin leichter als Wasser und ohne Zersetzung auf. Die wässrige Lösung des Weiden-Bitters wird weder von essigsaurem Blei, noch von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Oxyd, noch von salpetersaurem Silber niedergeschlagen. — Nach HERBERGER und BUCHNER sollte das Salicin keine unmittelbare vegetabilische Substanz sein, sondern eine chemische Verbindung eines sauren balsamischen Körpers mit einem alkalischen, basischen. LIEBIG hat aber die Irrigkeit dieser Ansicht genügend dargethan. (BUCHN. Repert. XXXVII. 65. u. Mag. f. Pharm. XXXIV. 43.)

Bestandtheile. — 55,491 Kohlenstoff, 36,325 Sauerstoff, 8,184 Wasserstoff, nach J. GAY-LUSSAC und PELOUZE. — Hiernach enthält diese Substanz Ueberschufs an Wasserstoff.

Anwendung. — Das Salicin wird in den neuesten Zeiten als tonisches und besonders als kräftiges Mittel gegen das Wechselfieber medizinisch angewandt. Wenn es auch

das schwefelsaure Chinin nicht vollkommen ersetzen kann, so ist es doch ein vortreffliches, vielleicht das beste Surrogat desselben, und verdient daher in dieser Beziehung alle Aufmerksamkeit.

Verunreinigungen. — Das Weiden-Bitter könnte mit Spuren von essigsaurem Blei verunreinigt sein, wenn dieses bei der Bereitung nicht vollständig durch Schwefelsäure ausgefällt worden wäre. Die Reaction auf Blei-Salze würde eine solche Verunreinigung leicht zu erkennen geben. — Bisweilen enthält das Weiden-Bitter etwas schwefelsauren Kalk, ebenfalls von der Darstellung her. Dieses Salz bleibt bei der Behandlung des Präparates mit konzentrirtem Alkohol, oder bei der Verbrennung des Salicins, hier zum Theil als Schwefel-Calcium, zurük.

Leroux, Gay-Lussac u. Magendie, Ann. de Chim. et de Phys. XLIII. 440. u. Pogg. Ann. XIX. 300. — J. Gay-Lussac u. Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. 220. u. Pogg. Ann. XIX. 304. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. 296. u. Pogg. Ann. XX. 47; ferner: Journ. de Chim. med. VII. 17. u. Pogg. Ann. XX. 621.

Arzneimittel mit Weiden-Bitter.

Salicis, Cortex. (Salix Helix L. s. monandra Hoffm.; *Salix fissa* Hoffm. *s. rubra* Sm. *brit. s. virescens* Vill.; *Salix amygdalina L. s. triandra* Willd.) — Nur von diesen drei *Salix*-Arten sollte die Weidenrinde zum medizinischen Gebrauche eingesammelt werden, da Braconnot nur in diesen Salicin fand. Gewöhnlich sammelt man sie auch noch von *Salix alba, fragilis* und *pentandra*. — Nach einer vor der Entdekung des Salicins von Pelletier und Caventou bekannt gemachten Analyse enthält die Rinde von *Salix alba* folgende Bestandtheile: eisengrünenden Gerbstoff; oxydirten Gerbstoff; gelben, schwach bittern, extractiven Farbstoff; grünes talgartiges Fett; Wachs; Gummi; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. VII. 123.) — Die Weiden, in welchen nach Braconnot das Salicin vorkömmt, enthalten aufser diesem sehr wahrscheinlich noch alle Bestandtheile der *Salix alba*.

Obwohl die Rinde von *Populus tremula* nicht als Arzneimittel angewandt wird, so scheint es mir doch zweckmäfsig, ihre Zusammensetzung hier anzugeben, da man sie jetzt zur Darstellung des

Salicins gebraucht. Nach den Untersuchungen von Braconnot enthält diese Rinde folgende Substanzen: Salicin; Populin; eisengrünenden Gerbstoff; oxydirten Gerbstoff (Corticin von Braconnot); gelben extractiven Farbstoff, gemengt mit zwei besondern Stoffen, welche Braconnot näher zu untersuchen verspricht; Gummi; Holzfaser; Benzoesäure, doch wurde diese nach Braconnot vielleicht erst während der Operation künstlich gebildet; Gallertsäure und einige Salze, worunter weinsteinsaures Kali und weinsteinsaurer Kalk. (Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. 296. u. Pogg. Ann. XX. 47.) — Das Populin krystallisirt in weifsen Nadeln; es nähert sich durch seinen süfsen Geschmak den süfsen Pflanzenstoffen und durch sein Verhalten gegen die Lösungsmittel den Harzen; dann hat es auch mehrere Charactere des Salicins. Ich führe diesen Körper unterdessen noch nicht im System auf, bis seine Unmittelbarkeit durch weitere Untersuchungen wirklich bestätigt ist.

Das Xanthopicrit, eine krystallinische, sehr bitter schmekende Substanz, welche sich nach Chevallier und Pelletan in *Xanthoxylon Clava Herculis L.* findet, nähert sich dem Salicin durch die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, und die Unlöslichkeit in Aether; es unterscheidet sich aber wieder bestimmt davon durch seine Flüchtigkeit, durch ein ganz anderes Verhalten gegen Schwefelsäure, und dadurch, dafs es von Salpetersäure roth gefärbt wird. Es ist nicht offizinell.

Columbo-Bitter.

Columbin.

Bereitung. — Diese besondere Art der Gattung Bitterstoff wurde von Wittstock im J. 1830 in der Columbo-Wurzel entdekt. Man gewinnt sie auf folgende Weise: Die Columbo-Wurzel wird 2 — 3 mal mit heifsem Alkohol von 0,835, oder 38 — 40 ° B., ausgezogen, und von dieser Tinktur soviel Alkohol abdestillirt, dafs $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit zurükbleibt. Man stellt diese einige Tage ruhig hin; das Columbo-Bitter krystallisirt in dunkel gelben Nadeln. Zur Reinigung derselben werden sie durch ein kleines Sieb von der übrigen Flüssigkeit getrennt, mit wenig Wasser

abgewaschen und hierauf in kochendem Alkohol gelöst. Die Lösung erhitzt man mit etwas thierischer Kohle und stellt sie dann neuerdings ruhig hin, wodurch das Columbin im reinen Zustande krystallisirt. — Die Mutterlauge, welche bei der ersten Krystallisation des unreinen Columbo-Bitters erhalten wurde, liefert durch folgendes Verfahren noch eine neue Quantität dieses Stoffes: Man dampft diese Mutterlauge unter Zusatz von thierischer Kohle und Glaspulver zur Trokne ein, zieht den Rükstand einigemal mit Aether aus, destillirt einen Theil desselben ab und überläfst den Rükstand der Verdunstung. Die Krystalle des Columbins sind noch mit etwas Wachs und Fett gemengt. Zur Entfernung dieser Substanzen behandelt man das Gemeng mit heifser Essigsäure, welche das Columbin löst, aber nicht auf Wachs und Fett wirkt, und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin. Das Columbo-Bitter scheidet sich im reinen Zustande ab, und wird mit Wasser ausgewaschen und getroknet. Wittstock erhielt nach dieser Methode aus 16 Unzen Columbo eine Drachme Columbin. — Ganz rein und sehr schnell gewinnt man ferner nach Wittstock diese Substanz durch Ausziehen der Columbo-Wurzel mit Aether (von 0,725) und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung.

Eigenschaften. — Das Columbo-Bitter bildet farblose oder weifse vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, ohne Geruch und von äufserst bitterm Geschmak. Bei erhöhter Temp. schmilzt es zuerst, dann wird es ohne sich zu verflüchtigen und ohne Bildung von kohlensaurem Ammoniak zersetzt. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte nur sehr wenig auf; doch schmeken die Lösungen stark bitter. In kochendem Alkohol dagegen löst sich das Columbin nicht besonders schwierig; es bedarf 30—40 Theile siedenden Alkohol von 0,835°. Auch in heifsem Aether löst es sich in nicht unbeträchtlicher Menge auf, wie sich schon aus der Bereitung ergiebt. Ferner ist es in ätherischen Oelen löslich. Die Lösungen reagiren

weder sauer noch alkalisch. — Mit den Säuren bildet das Columbin keine chemischen Verbindungen. Es löst sich zwar sehr leicht in Essigsäure, krystallisirt aber wieder unverändert aus der Flüssigkeit. Konzentrirte Schwefelsäure färbt das Columbin zuerst pomeranzengelb, dann dunkelroth. Salpetersäure wirkt in der Kälte nur wenig darauf ein, löst es jedoch in der Hitze unter theilweiser Zerlegung. Salzsäure zeigt nur eine unbedeutende Wirkung. — In den Lösungen der ätzenden Alkalien löst sich das Columbo-Bitter auf, und wird von Säuren wieder daraus gefällt. — Die alkoholische und die essigsaure Lösung des Columbins werden weder von Metall-Salzen, noch von Gallustinktur niedergeschlagen.

Bestandtheile. — 66,36 Kohlenstoff, 27,47 Sauerstoff, 6,17 Wasserstoff, nach Liebig. — Somit enthält diese Substanz Ueberschufs an Wasserstoff.

Anwendung. — Das Columbo-Bitter ist bisher noch nicht im isolirten Zustande angewendet worden, es verspricht aber bedeutende Arzneikräfte, da die Columbo-Wurzel zu den kräftigsten tonischen Mitteln gehört.

Wittstock, Pogg. Ann. XIX. 298. — Liebig, Pogg. Ann. XXI. 30.

Arzneimittel mit Columbo-Bitter.

Columbo, Radix. (Menispermum palmatum Lam., *Cocculus palmatus* Dec.*)* — Wir haben zwei vor der Entdekung des reinen Columbins bekannt gemachte Analysen dieser Wurzel von Planche und Buchner. Nach dem letztern Chemiker enthält sie: unreines Columbo-Bitter; gelben harzigen (?) Farbstoff; Wachs; Gummi; Stärkmehl; Holzfaser; Gallertsäure und Salze. (Buchn. Repert. XXXVII. 418.) — Planche giebt noch eine Spur von ätherischem Oel an, und eine stikstoffhaltige Substanz. (Trommsd. Journ. XXII. 158.)

(Das Menispermin (Pikrotoxin) von Boullay enthält nach Liebig und Oppermann keinen Stikstoff und gehört daher wahrscheinlich zu den Bitterstoff-Arten nicht zu den Pflanzen-Basen.)

Enzian-Bitter.

Gentianin. — *Gentianina. Gentianinum.*

Bereitung. — Man gewinnt diesen im J. 1822 von

Henry und Caventou gleichzeitig entdekten Stoff auf folgende Weise: Gepulverte Enzian-Wurzel (*Radix Gentianae luteae*) wird mit Aether übergossen und unter öfterm Umrühren 48 Stunden lang in die Kälte hingestellt. Die grüngelbe Tinktur wird filtrirt und gelinde eingedampft, wodurch sie beim Erkalten, wenn sie gehörig konzentrirt war, zu einer gelben krystallinischen Masse gesteht. Diese enthält: Gentianin, Harz, fettes Oel, eine Spur von ätherischem Oel und eine freie Säure. Um das Gentianin zu reinigen, wird die Masse so oft mit kaltem Alkohol ausgezogen, als dieser sich noch gelblich färbt. Das Enzian-Bitter löst sich mit der freien Säure und dem ätherischen Oel, das fette Oel und das Harz aber bleiben gröſstentheils zurük. Man dampft die alkoholische Lösung vorsichtig bis zur diklichen Consistenz ein; sie gesteht beim Erkalten neuerdings zu einer krystallinischen Masse. Man löst diese abermals, aber nun in schwachem Weingeist, wodurch die letzten Portionen von Oel und Harz zurükbleiben. Es ist also jetzt noch die freie Säure und das ätherische Oel von dem Enzian-Bitter zu trennen. Zu diesem Zweke wird die vorhin erhaltene Lösung dieser Stoffe in dem schwachen Weingeist zur Trokne eingedampft, der Rükstand mit Wasser angerührt, die Flüssigkeit mit etwas reiner gebrannter Bittererde gemengt, einige Zeit gekocht und endlich zur Trokne abgedampft. Die freie Säure vereinigt sich mit der Bittererde und durch das Kochen verflüchtigt sich das ätherische Oel. Man zieht nun den zuletzt erhaltenen Rükstand mit heiſsem Aether aus, welcher das Gentianin löst, aber nicht auf das Bittererde-Salz wirkt, und läſst die ätherische Lösung verdunsten. — Um auch den Rest des Gentianins, welches noch von der überschüſsigen Bittererde zurükgehalten wird, zu gewinnen, neutralisirt man diese mit Kleesäure, und zieht dann das Gentianin wie vorhin mit Aether aus.

Eigenschaften. — Das Gentianin krystallisirt in kleinen Nadeln von gelber Farbe (ohne Zweifel wegen

anhängendem Farbstoff), ohne Geruch und von sehr bitterm Geschmak. Bei erhöhter Temperatur sublimirt es sich unter theilweiser Zersetzung. Es löst sich nicht ganz leicht in kaltem, aber ziemlich in kochendem Wasser. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Die Lösung zeigt keine alkalische Reaction. — In Säuren ist es auflöslicher als in Wasser, ohne jedoch, wie es scheint, damit chemische Verbindungen in bestimmten Verhältnissen zu bilden. Auch in Alkalien löst es sich. — Ohne Zweifel enthält das Gentianin keinen Stikstoff, da selbst der unreine gemeine Bitterstoff der Enzian-Wurzel nach BRACONNOT kein Ammoniak bei der troknen Destillation liefert. — Nach diesen Characteren nähert sich das Gentianin sehr dem Columbin, es unterscheidet sich jedoch davon besonders durch eine viel gröfsere Löslichkeit in Alkohol und in Aether. Sehr wahrscheinlich werden bei genauerer Untersuchung noch andere wichtige Unterscheidungs-Merkmale anfgefunden werden, so dafs ich nicht anstehe, diese Substanz jetzt schon als eigene Art der Gattung Bitterstoff zu betrachten.

Anwendung. — Das Enzian-Bitter wird von MAGENDIE im reinen isolirten Zustande als kräftiges tonisches Mittel empfohlen. Es hat ferner medizinisches Interesse als Hauptbestandtheil der häufig angewandten Enzian-Wurzel.

Arzneimittel mit Enzian-Bitter.

Gentianae, Radix. (*Gentiana lutea.*) — N. E. HENRY und CAVENTOU fanden in dieser Wurzel folgende Bestandtheile: Enzian-Bitter (Gentianin); Vogelleim (Harz mit fettem Oel); fettes Oel; gemeines Gummi; gelben extractiven Farbstoff; flüssigen Zuker; Holzfaser; Spuren von ätherischem Oel; eine freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. VII. 173. u. TROMMSD. n. Journ. VI. 79.)

Das Daphne-Bitter, Daphnin, welches VAUQUELIN in der Rinde von *Daphne alpina* entdekte und C. G. GMELIN und BÄR auch in jener von *Daphne Mezereum* fanden, ist weder für sich offizinell, noch überhaupt ein wichtiger Bestandtheil der Seidelbast-Rinde. Es nähert sich am meisten dem Columbo- und Enzian-Bitter, besitzt aber nach GMELIN

und Bär einen viel weniger bittern und dabei herben Geschmack.

Caffee-Bitter.

Coffein.

Bereitung. — Die zweckmäfsigste Methode diese von Runge, Robiquet und Pelletier und Caventou 1821 gleichzeitig entdekte, dann später von Garrot, Zenneck und besonders von Pfaff ausführlich untersuchte Substanz zu gewinnen, scheint die von Pfaff zu sein. Einige Pfunde rohe, nicht geröstete, gestofsene Kaffeebohnen werden zu wiederholtenmalen mit Wasser ausgekocht. Man versetzt das Dekokt mit basisch essigsaurem Bleioxyd, solange noch ein Niederschlag erfolgt; das Coffein bleibt in der Flüssigkeit. Man filtrirt diese und befreit sie von dem überschüssigen essigsauren Blei durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Zur Abscheidung des gefällten Schwefelbleis wird abermals filtrirt und das Filtrat dann auf ungefähr $\frac{1}{9}$ eingedampft. Man neutralisirt nun die freie Säure mit kohlensaurem Kali, wobei sich etwas kohlensaurer Kalk und kohlensaure Bittererde abscheiden, kocht die Flüssigkeit mit Knochenkohle, filtrirt, dampft zur diklichen Consistenz ein und stellt den Rükstand in die Kälte hin. Die erhaltenen Krystalle werden durch Auflösen in Weingeist und Krystallisation rein weifs erhalten. Die Mutterlauge liefert durch weiteres Abrauchen noch eine neue Quantität Coffein, welches wie vorhin gereinigt wird. Aus sechs Pfunden Caffeebohnen erhielt Pfaff etwas über 1 $\frac{1}{2}$ Drachmen reines Caffee-Bitter.

Eigenschaften. — Das Coffein krystallisirt in weifsen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln ohne Geruch und von sehr bitterm Geschmak. Sein spez. Gewicht beträgt bei 18,75° C. 1,23. Bei erhöhter Temp. ist es flüchtig. Nach Pfaff lösen 50 Theile Wasser bei mittlerer Temp. einen Theil Caffee-Bitter auf; in kochendem Wasser ist es viel leichter löslich. Die Lösung zeigt weder alkalische noch

saure Reaction. In absolutem Alkohol, in Schwefeläther und in Terpenthinöl löst es sich nach PFAFF nicht auf; dagegen ist es nicht schwierig löslich in Alkohol von 70 bis 80 Proc. ROBIQUET giebt an, dafs das Coffein ziemlich leicht löslich in Weingeist sei, wahrscheinlich in etwas verdünntem. — Essigsäure löst das Coffein leicht auf, doch ohne dafs sie hiebei im mindesten neutralisirt wird. Auch die Salpetersäure löst es, ohne es zu zersetzen und beim Abdampfen scheidet sich das Coffein unverändert wieder aus. Es verbindet sich folglich nicht mit Säuren, was auch mit den Beobachtungen anderer Chemiker übereinstimmt. Auch in Ammoniak und Aetzkali löst sich das Caffee-Bitter. Seine Lösung in Wasser wird weder von Metallsalzen noch von Gallustinktur niedergeschlagen.

Bestandtheile. — PELLETIER und DUMAS fanden das Caffee-Bitter zusammengesetzt aus: 46,51 Kohlenstoff, 27,14 Sauerstoff, 4,81 Wasserstoff und 21,54 Stikstoff. — Nach PFAFF enthält es: 39,8 Kohlenstoff, 32,8 Sauerstoff, 6,6 Wasserstoff, 20,8 Stikstoff. — Eine weitere Untersuchung mufs entscheiden, welche Angabe sich am meisten der Wahrheit nähert. — Durch seinen Stikstoff-Gehalt und die Unlöslichkeit in absolutem Alkohol und Aether ist das Coffein sehr bestimmt von den übrigen Bitterstoff-Arten unterschieden. Da es in allen andern wichtigen Characteren mit den übrigen Arten des Bitterstoffs übereinstimmt; so ist es gewifs zwekmäfsiger, das Coffein trotz seines Stikstoff-Gehalts zu dem Bitterstoff zu stellen, als wegen dieser Zusammensetzung davon zu trennen.

Anwendung. — Im isolirten Zustande findet das Caffee-Bitter noch keine medizinische Anwendung. Als ein Hauptbestandtheil des Caffees ist es aber auch hier von Interesse.

RUNGE, Materialien zur Phytologie. 1821. I. — PELLETIER und CAVENTOU, TROMMSD. n. Journ. XIII. 2. 124. u. Dictionaire de Medecine, Art. Café. — PELLETIER, Journ. de Pharm. XII. 229. — ROBIQUET, Diction. technologique. Article Café. —

GAROT, Journ. de Pharm. XII. 234. — ZENNECK, BUCHN. Repert. XXXVII. 169 u. 337. — PFAFF, SCHWEIGG. Journ. LXI. 487.

Arzneimittel mit Caffee-Bitter.

Coffeae arabicae, Semina. (*Coffea arabica L.*) — Es scheint mir am zwekmäfsigsten, die Zusammensetzung der ungerösteten Caffee-Bohnen nicht nach den Untersuchungen eines Chemikers anzugeben, sondern eine Zusammenstellung aus den wichtigsten Arbeiten von SCHRADER, GIESE, ROBIQUET und PFAFF zu machen. Nach dieser Betrachtungsweise sind die Bestandtheile der rohen Caffee-Bohnen folgende: Caffee-Bitter; eisengrünender Gerbstoff; talgartiges Oel; Harz; krystallisirbarer Zuker (Traubenzuker?); Gummi; Eiweifs; Holzfaser; aromatische Caffee-Säure und Salze, worunter viele von Kalk und Bittererde. (SCHRADER, GEHL. Journ. f. Chemie, Phys. u. Miner. VI. 544. — GIESE, SCHER. Ann. IV. 240. — ROBIQUET, Diction. technologique. Café. — PFAFF, SCHWEIGG. Journ. LXI. 487. u. LXII. 31.) — Unter diesen Substanzen verdient aufser dem schon bekannten Caffee-Bitter noch die von PFAFF zuerst beschriebene Caffeesäure eine besondere Erwähnung. Diese Säure ist flüchtig und bringt bei ihrer Verdampfung den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Caffees hervor. So interessant und auffallend dieser Character ist, so mufs doch die Eigenthümlichkeit dieser Säure vor der Hand noch zweifelhaft bleiben, da sie PFAFF bisher nur in bräunlichen Blättchen erhielt, und weder ihre Sättigungs-Capacität noch überhaupt ihre Salze genauer untersucht sind. — Aufser der Caffeesäure führt PFAFF noch eine zweite saure Substanz unter den Bestandtheilen der Caffee-Bohnen auf: die Gerbstoff-Caffeesäure, deren Eigenthümlichkeit er jedoch selbst für problematisch ansieht. (Ueber das Caffee-Aroma s. auch ZENNECK, BUCHN. Repert. XXXVII. 347.)

Anhang.

Als Nachtrag zu der Gattung Bitterstoff führe ich noch ein Paar Substanzen ganz kurz an, welche zwar von dem gemeinen Bitterstoff verschieden sind, deren Eigenthümlichkeit als besondere Arten jedoch noch genauer untersucht zu werden verdient.

Geoffraeae jamaicensis, Cortex. (*Geoffroya jamaicensis* MURR., *G. inermis* WRGHT.) — Nach der Analyse von HÜTTENSCHMID enthält diese Rinde: Geoffrin (Jamaicin); gelben extractiven Farbstoff; Harz; Wachs; Gummi; Stärkmehl; eine moderartige Materie; eine stikstoffhaltige Substanz; Holzfaser und Salze, worunter kleesaurer

Kalk. — Das Geoffrin (Jamaicin) krystallisirt in pomeranzengelben, vierseitigen Tafeln, von sehr bitterm Geschmak, leicht löslich in Wasser und in Alkohol; es bildet mit Säuren krystallinische Salze und entwikelt in der Hitze Ammoniak, ob ihm oder dem noch anhängenden Farbstoff eigenthümlich, ist zweifelhaft. (Hüttenschmid, Diss. sist. anal. Geoffroyae jamaicensis et surinam. Heidelbg. 1824. — Mag. f. Pharm. VII. 251.) Wenn diese Substanz frei von Farbstoff dargestellt und weiter untersucht ist, wird sich leicht entscheiden lassen, ob sie zu den Pflanzen-Basen gehöre, wie es den Anschein hat, oder ob sie eine eigene Art von Bitterstoff bilde.

Die Hauptbestandtheile der *Cortex Geoffracae surinamensis* sind, ebenfalls nach Hüttenschmid, eisengrünender Gerbstoff, und eine weifse, krystallinische. fad schmekende, wie es scheint, neutrale Substanz, die er Surinamin nennt.

Scillae, Radix. (Scilla maritima.) — A. Vogel fand in der bei 100° getrokneten Meerzwiebel: einen flüchtigen scharfen Stoff, Scillitin; Gerbstoff; Zuker; Gummi; Holzfaser und Salze, worunter citronensaurer, nach Planche und L. Gmelin weinsteinsaurer, Kalk. (Schweigg. Journ. VI. 101.) — E. Athanasius giebt in der frischen Wurzel noch Stärkmehl und Eiweifs an. (Historiae rad. scillae marit. physico-medicae specimen. Halae. 1794, u Trommsd. Journ. III. 1. 156.) — Das Scillitin von Vogel ist eine feste, weifse, nicht krystallinische Masse, von bitterm, nachher süfsem Geschmak (wegen beigemengtem Zuker), leicht löslich in Wasser, und Erbrechen und Abführen erregend. Es ist wohl aufser Zweifel, dafs dieser Substanz und dem noch nicht genauer bekannten flüchtigen scharfen Stoff die Wirkung der Meerzwiebel zuzuschreiben sei; aber eben so gewifs, dafs dieser Körper solange nicht als ein eigenthümlicher, unmittelbarer angesehen werden kann, bis man ihn frei von Zuker erhalten und ausführlicher untersucht hat. — (S. ferner über das Scillitin: Tilloy, Journ. de Pharm. XII. 635.)

Nach der Analyse der Bitterstoff-Arten, deren Eigenthümlichkeit aufser Zweifel ist, gehören diese zu den organischen Substanzen mit Ueberschufs von Wasserstoff. Ich habe demungeachtet diese Gattung in die erste Ordnung gestellt, weil die medizinisch-wichtigste Art, der unreine gemeine Bitterstoff, durch seine leichte Löslichkeit in Wasser sich den Stoffen der ersten Ordnung am meisten nähert.

II. Neutrale Pflanzen-Stoffe mit Ueberschufs von Wasserstoff.

Die Hauptcharactere, wodurch sich die Pflanzen-Säuren mit Ueberschufs von Wasserstoff im Allgemeinen auszeichnen, kommen auch den neutralen Stoffen dieser Ordnung zu, nemlich: beträchtlicher Gehalt an Kohlenstoff, leichte Brennbarkeit, und in der Regel Schwerlöslichkeit in Wasser, aber Leichtlöslichkeit in Alkohol oder in Aether.

Harz.

Gattungs-Charactere: Die Harze sind feste, meistens derbe, selten krystallinische Stoffe, ohne Geruch, entweder geschmaklos, oder von bitterm oder scharfem Geschmak. Durch Reiben werden sie negativ-electrisch. Sie sind unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol oder Aether, oder in ätherischen oder fetten Oelen. Ohne Zersetzung verflüchtigen sie sich nicht. Sie bilden keine Fettsäuren, weder bei der troknen Destillation, noch bei der Verbindung mit Salzbasen.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs sehr viele Harze nicht blofs Varietäten, sondern durch die S. 554 angegebenen chemischen Eigenschaften unterschiedene Arten der Gattung bilden, und dafs folglich eine sehr beträchtliche Zahl von eigenthümlichen Harzen existirt. Die bisherigen Untersuchungen in dieser Beziehung sind aber grofsentheils noch sehr unvollständig, so dafs die Aufstellung der Arten der Gattung Harz schwierig und unsicher wird. Ich verhehle mir daher keineswegs die grofse Mangelhaftigkeit der folgenden Abtheilung der Harze. Zur Ersparung des Raumes mufs ich mich darauf beschränken, hier nur die offizinellen Arten näher anzuführen.

Gemeines Harz.

Natürliches Vorkommen. — Das gemeine Harz findet sich häufig verbreitet im Pflanzenreich und in allen Theilen der Pflanzen; am häufigsten kömmt es in Bäumen

und Gesträuchen und in Wurzeln vor. Nicht selten fliefst es in ätherischem Oel gelöst freiwillig oder durch Einschnitte aus und erhärtet an der Luft, indem der gröfste Theil des ätherischen Oels sich verflüchtigt.

Bereitung. — Man kocht den harzhaltigen Pflanzentheil mit konzentrirtem Alkohol aus, filtrirt die Flüssigkeit noch siedend und stellt sie ruhig zum Erkalten hin. Es setzt sich gewöhnlich Wachs oder Fett zu Boden. Die Harzlösung wird neuerdings abfiltrirt und im Destillations-Apparate eingedampft, um den gröfsten Theil des Alkohols wieder zu gewinnen. Die rükständige Flüssigkeit kocht man mit Wasser, welches verschiedene Substanzen auflöst, aber nicht auf das Harz wirkt. Man trennt das durch diese Operation abgeschiedene Harz durch Filtriren, wascht es anhaltend mit heifsem Wasser aus und troknet es bei gelinder Wärme. — Die Harze, welche mit ätherischem Oel gemengt aus den Pflanzen ausgeflossen sind, werden von dem Oel am besten durch Destillation mit Wasser befreit. Das nicht flüchtige Harz bleibt in dem Gefäfse mit Wasser gemengt zurük, das ätherische Oel geht in die Vorlage über. — Im Grofsen entfernt man das ätherische Oel öfters durch längeres Aussetzen des unreinen Harzes an die Luft, oder durch Schmelzen desselben.

Eigenschaften. — Das gemeine Harz ist im reinen Zustande bei der gewöhnlichen Temperatur fest, hart und spröd. Mehrere Harze sind bisher nur als weiche schmierige Massen dargestellt und dann Weichharze genannt worden. Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs diese sog. Weichharze keine eigenthümlichen unmittelbaren Substanzen seien, sondern Gemenge eines harten, festen Harzes mit ätherischem oder fettem Oel, oder zum Theil mit Wasser, oder endlich bisweilen mit einer Säure. Viele Weichharze sind nemlich in diese Bestandtheile zerlegt worden. — Das gemeine Harz besitzt einen eigenthümlichen Glanz, ist in dünnen Schichten durchsichtig oder durchscheinend, entweder farblos, oder verschieden gefärbt, doch dann meistens

gelb oder braun. Es hat, im ölfreien Zustande, keinen Geruch und keinen oder einen bittern oder scharfen Geschmak. Bei erhöhter Temperatur schmilzt das gemeine Harz; bei der Zersetzung in der Wärme liefert es aufser den gewöhnlichen Produkten meistens mehrere Brenzharze. An der Luft verändert es sich in der Kälte nicht; bei starker Erhitzung verbrennt es mit lebhafter Flamme, unter Bildung von vielem Rauch und Rufs. — In Wasser ist das gemeine Harz ganz unlöslich. Es löst sich aber sowohl in Alkohol als in Aether, ferner in ätherischen und in fetten Oelen. Aus den Lösungen in Alkohol und Aether wird es durch Wasser als weifses Pulver im fein zertheilten Zustande gefällt. — Konzentrirte Schwefelsäure löst das Harz unter theilweiser Verkohlung auf, und verwandelt es bei höherer Temp., unter Bildung von schwefliger Säure und mehrerer nicht ganz genau untersuchter Produkte in eine Substanz, welche einige Eigenschaften des Gerbstoffs hat, und daher künstlicher Gerbstoff genannt wurde. — Salpetersäure giebt, theils in der Kälte, theils bei gelinder Wärme, Sauerstoff an das gemeine Harz ab; es entwikelt sich Stikoxydgas, das an der Luft zu salpetriger Säure wird, und es erzeugt sich eine gelbe, bittere, nicht näher bestimmte Substanz, ferner sog. künstlicher Gerbstoff und manchmal auch Kleesäure. — Das gemeine Harz ist fähig, sich nach Art der Säuren mit den meisten Salzbasen chemisch zu verbinden. Die Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich, die mit den übrigen Basen aber unlöslich, dagegen meistens löslich in Aether und öfters auch in Alkohol. Die zur Trokne eingedampften Verbindungen der Harze mit Kali und Natron wurden früher Harz-Seifen genannt.

Die Bestandtheile des gemeinen Harzes sind immer: sehr viel Kohlenstoff, wenig Sauerstoff und grofser Ueberschufs von Wasserstoff. Es enthält im reinen Zustande nie Stikstoff in seiner Mischung.

Anwendung. — Das gemeine Harz wird, theils isolirt abgeschieden, theils in rohen Arzneimitteln häufig medi-

zinisch angewandt als mehr oder weniger kräftiges Reizmittel des Nervensystems und zum Theil als scharfes Mittel.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil gemeines Harz ist.

1) Milde Harze.

Ammoniacum, Gummi. (*Dorema Ammoniacum* Don.) — Nach der Analyse von Bucholz enthält dieses Gummi-Harz folgende Bestandtheile: Gemeines Harz 72; gemeines Gummi 22,4; Pflanzenschleim 1,6; ätherisches Oel (und Verlust) 4,0. Dem Harz und Gummi sind noch einige Salze und eine stikstoffhaltige Substanz beigemengt. (Taschenb. f. Scheidekst. 1809. 170.) — Mit dieser Untersuchung stimmen nahe überein jene von Hagen und Braconnot, Berl. Jahrb. d. Pharm. 1815. 95. und Trommsd. Journ. XVIII. 1. 149. — S. ferner: Calmeyer, Trommsd. Journ. XVII. 2. 82.

Anime, Gummi s. Resina. (*Hymenea Courbaril.*) — Paoli fand in dem amerikanischen Anime: Gemeines Harz 54,3; in Alkohol unlösliches Harz 42,8; ätherisches Oel 2,4. (Trommsd. n. Journ. IX. 1. 40.)

Bdellium. (*Daucus gummifer* nach Lamarque; nach Sprengel: *Borassus flabelliformis.*) — Die Bestandtheile dieses Gummi-Harzes sind nach Pelletier: Gemeines Harz 59; gemeines Gummi 9,2; Pflanzenschleim 30,6: ätherisches Oel (und Verlust) 1,2. (Ann. de Chim. LXXX. 38. u. Schweigg. Journ. V. 246.) — S. ferner John, Naturgeschichte des Succins, II. 111.

Elemi. (*Amyris elemifera* und *zeilanica.*) — Das amerikanische Elemi enthält nach Bonastre: Gemeines Harz 60; in kaltem Weingeist unlösliches Harz 24; ätherisches Oel 12,5; gemeinen Bitterstoff 2; Unreinigkeiten 1,5. (Journ. de Pharm. VIII. 388.) — Baup erhielt aus dem Elemi ein in rhombischen mit zwei Flächen zugeschärften Säulen krystallisirtes Harz, das er Elemin nennt, und Bonastre lakmusröthende, sich sublimirende Blättchen.

Galbanum. (Von einer nicht ganz genau bekannten Pflanze; nach Commelin von *Selinum gummiferum* Spr.) — Seine Bestandtheile sind nach Meissner: ätherisches Oel 3,4; Harz 65,8; gemeines Gummi 22,6; Pflanzenschleim 1,8; Spuren von Bitterstoff; dann Aepfelsäure, einige Salze und Unreinigkeiten. (Trommsd. n. Journ. I. 1. 3.) — Nach Neumann und Pelletier steigt die Quantität des ätherischen Oels bis zu 6 Procenten.

Mastix. Mastiche. (*Pistacia Lentiscus.*) — Dieses Harz ist besonders von Neumann, Bouillon-Lagrange und Vogel, Link, Hatchet und Matthews untersucht worden; es enthält: eine Spur von äthe-

rischem Oel: gemeines Harz; in Weingeist schwer lösliches Harz (sog. Masticin), welches $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{5}$ von dem Gewicht der ganzen Masse beträgt; dann einige Salze.

Myrrha. (Nach der gewöhnlichen Angabe von *Amyris Kataf. Forsk.*; nach Ehrenberg und Hemprich aber von *Amyris Myrrha*, Nees von Esb.) — Die Bestandtheile dieses Arzneimittels sind nach Brandes folgende: ätherisches Oel 2,6; Weichharz 22,24 (nach Unverdorben Gemeng von gemeinem Harz mit ätherischem Oel); in Aether unlösliches Harz 5,56; Gummi mit Spuren einer stikstoffhaltigen Substanz und von benzoesaurem, äpfelsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali und Kalk 54,38; Pflanzenschleim 9,32; Spuren von Benzoesäure, Essigsäure und Aepfelsäure, endlich einige Salze und Unreinigkeiten. (Taschenb. f. Scheidekst. 1819. 51.) — S. ferner: Pelletier, Schweigg. Journ. V. 250. und Braconnot, Trommsd. Journ. XVIII. St. 1.

Olibanum s. Thus. (Nach Colebrooke kömmt der indische Weihrauch von *Boswellia thurifera* Colebrk. oder *B. serrata* Roxb.; der arabische soll von *Amyris Kataf* erhalten werden.) — Braconnot fand in dem Weihrauch: ätherisches Oel 5,0; Harz 56,0; gemeines Gummi 30,8; nicht genauer untersuchten unlöslichen Rükstand 5,2; endlich einige Salze. (Ann. de Chim. LXVIII. 60.)

Opoponax. (*Pastinacca Opoponax L., Ferula Opoponax* Spr.) — Nach Pelletier enthält es: Harz 42,0; Wachs 0,3; ätherisches Oel (mit dem Verlust zusammen gerechnet) 5,9; gemeines Gummi 33,4; Stärkmehl 4,2; Bitterstoff 1,6; Aepfelsäure, Unreinigkeiten und einige Salze. (Schweigg. Journ. V. 257.)

Pini, Resina. (Aus verschiedenen Pinus-Arten.) — Das Nähere über dieses Harz wird beim Terpenthin angeführt werden.

Sagapenum. (Wahrscheinlich von *Ferula persica* Willd.) — Brandes fand dieses unreine Harz auf folgende Weise zusammengesetzt: ätherisches Oel 3,73; gemeines Harz 47,91; in Aether unlösliches Harz 2,38; Gummi 32,72; Pflanzenschleim 4,48; Unreinigkeiten und Salze. — Das gemeine Harz des Sagapens hat nach Brandes das Eigenthümliche, dafs es sich beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure zuerst hellroth, dann violett und hierauf blau färbt; beim Koehen mit Salzsäure wird es braunroth. (Trommsd. n. Journ. II. 2. 55.)

Sandaraca. (*Thuja articulata* Vahl, nach Broussonet.) — Giese fand, dafs der Sandarach gemeines Harz enthalte und ungefähr $\frac{1}{5}$ in kaltem Alkohol unlösliches Harz (sog. Sandaracin). Matthews bestreitet jedoch das Vorkommen dieses letztern Harzes. S. ferner: Unverdorben, Schweigg. Journ. LX. 82.

Tacamahaca. (Das am häufigsten im Handel vorkommende westindische oder amerikanische Tacamahac stammt von *Amyris tomentosa* Spr. oder *Fagara octandra* L.; das ostindische von *Calophyllum Inophyllum* L.) — Man hat bisher noch keine nähere Untersuchung dieses Körpers. Seine Hauptbestandtheile sind ätherisches Oel, das durch Destillation mit Wasser abgeschieden werden kann, und gemeines Harz.

Die offizinellen milden Harze gehören in medizinischer Hinsicht ebenso gut zu den ätherisch-öligen, als zu den harzigen Arzneimitteln.

2) Scharfe Harze.

Es ist sehr auffallend, dafs die scharfen Harze dieselben chemischen Charactere zeigen wie das milde gemeine Harz, da sie doch in ihren physiologischen Eigenschaften, in ihrer Wirkung auf den Organismus, so wesentlich davon verschieden sind. Man könnte daher wohl mit Grund vermuthen, dafs entweder noch einige besondere Charactere der scharfen Harze den bisherigen Untersuchungen entgangen sind, oder dafs diese Körper vielleicht keine eigenthümlichen, unmittelbaren organischen Substanzen seien, sondern Verbindungen eines milden Harzes mit einem fremden scharfen Stoff, z. B. einem ätherischen Oel oder Campher, oder einer Pflanzen-Base. Da aber directe Versuche hierüber noch keinen genügenden Aufschlufs gegeben haben; so müssen die scharfen Harze, sofern sie in Alkohol und Aether löslich sind, vor der Hand als Varietäten des gemeinen Harzes betrachtet werden.

Die hieher gehörigen Arzneimittel sind theils unreine isolirt abgeschiedene Harze, theils harzhaltige Pflanzen-Theile.

Arnicae, Flores et Radix. (*Arnica montana.*) — Die Bestandtheile der Arnica-Blumen sind nach Chevallier und Lassaigne folgende: gelbes scharfes Harz; bitterer, ekelhaft schmeckender Extractivstoff (gemeiner Bitterstoff mit eisengrünendem Gerbstoff und scharfem Harz?); eine gelb färbende Materie; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Gallussäure (sicher irrig) und einige Salze. (Trommsd. Taschenb. 1821. 91.) — Nach Hoyer und Martini enthalten diese Blumen ferner sehr wenig ätherisches Oel von blauer Farbe. — S. ferner Weber, Trommsd. Journ. XVIII. 2. 153. — Die frische Wurzel der *Arnica montana* enthält nach Weissenburger: scharfes Harz; Wachs; eisengrünenden Gerbstoff; Gummi; Holzfaser; Spuren eines butterartigen ätherischen Oels; eine nicht näher bestimmte, von der Gallussäure verschiedene, organische Säure und mehrere Salze. (Chemische Analyse der Arnika-Wurzel. Inaug. Abhandl. Freiburg. 1830.) — S. ferner Pfaff: Syst. d. Mat. med. III. 210.

Artemisiae, Radix. (*Artemisia vulgaris.*) — Bretz und Elieson fanden in dieser Wurzel folgende Bestandtheile: braunes, bitteres Harz; Weichharz; gelben harzigen Farbstoff; butterartiges ätherisches Oel; fettes Oel; Wachs; eisengrünenden Gerbstoff; gemeinen Bitterstoff; flüssigen Zuker; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Kleesäure (?) und Salze. (Trommsd. Taschenb. 1826. 57.) — Es ist noch zweifelhaft, ob der wirksame Bestandtheil der Beifufs-Wurzel das Harz oder das ätherische Oel sei, so dafs sie eben so gut zu den ätherisch-öligen Mitteln als hieher gestellt werden kann.

Boletus Laricis Jacq., *B. purgans* Pers., *Polyporus officinalis* Fr. — Seine Bestandtheile sind nach Bucholz: scharfes Harz, wovon ein Theil sich nur in heifsem, ein anderer auch in kaltem Terpenthinöl auflöst, während jedoch beide Antheile in Alkohol und Aether löslich sind, zusammen 50,0; schwach bitterer Extractivstoff 3,0; Gummi 6,0; Schwammfaser 30,6; Wasser nebst dem Verlust 10,4. (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1808. 111.) — S. ferner über die Zusammensetzung der Schwämme überhaupt: Vauquelin, Ann. de Chim. LXXXV. 5. und Braconnot, Ann. de Chim. LXXXVII. 237.

Capsicum annuum s. Piper hispanicum. (*Capsicum annuum. L.*) — Bucholz fand das ganze Arzneimittel, mit den Samenkapseln, auf folgende Weise zusammengesetzt: dunkel gelbrothes, scharfes Weichharz (Capsicin) 4,0; Wachs; gemeiner Bitterstoff; Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Bucholz, Taschenb. 1816. 1.) — S. ferner: Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. VI. 122.

Cubebae. (*Piper Cubeba.*) — Die sorgfältigste Analyse der Cubeben erhielten wir von Vauquelin. Er fand darin: scharfes Weichharz (Gemeng von Harz und fettem Oel), wovon ein kleiner Theil in Aether unlöslich war; dikflüssiges ätherisches Oel; gelben extractiven Farbstoff; eine nicht näher untersuchte stikstoffhaltige Substanz von ekelhaftem Geruch und erbsenartigem Geschmak; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Aepfelsäure und Salze. (Journ. de Pharm. VI. 309.) — S. ferner: Trommsdorff, dessen Journ. XX. 1. 69.) — Piperin ist bis jetzt noch nicht aus den Cubeben dargestellt worden.

Euphorbium. (*Euphorbia officinarum, antiquorum, canariensis* u. a.) — Dieses unreine Harz enthält nach R. Brandes folgende Bestandtheile: scharfes Harz 43,77; Cerin 13,70; Myricin 1,23; elastisches Harz 4,84; eine stikstoffhaltige Substanz; Salze, worunter Spuren von benzoesaurem Kali und sehr viel, über 18 Proc., äpfelsaurer Kalk; endlich zufällige Unreinigkeiten. (Buchn. Repert. VI. 145.) — Pelletier giebt noch als Bestandtheile dieses Körpers ätherisches

Oel und Pflanzenschleim an. — S. ferner JOHN, dessen chem. Schrftn. II. 191; BRACONNOT, TROMMSD. Journ. XVIII. 2. 175; MÜHLMANN, Berl. Jahrb. d. Pharm. 1818, 141.; BUCHNER und HERBERGER, BUCHN. Repert. XXXVII. 203.

Filicis Maris, Radix. (*Aspidium Filix Mas Sw., Polypodium Filix Mas L.*) — GEIGER fand in diesem Arzneimittel folgende Bestandtheile: braungrünes, dikflüssiges fettes Oel von widerlich bitterm scharfem und ranzigem Geschmak (Gemeng eines indifferenten fetten Oels mit scharfem Harz?) 6,93; scharfes Harz 4,12; eisenbläuenden Gerbstoff; oxydirten Gerbstoff; flüssigen Zuker; Gummi; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Magaz. f. Pharm. XVII. 78.) — MORIN führt noch unter den Bestandtheilen der Farrenkraut-Wurzel ein widrig riechendes ätherisches Oel an und bemerkt, daſs das fette Oel aus Talgfett und Oelfett bestehe. (Journ. de Pharm. X. 223.) — Ein ätherisches Oel fanden auch WACKENRODER und PESCHIER. (Comment. de Anthelmint. Gotting. 1826. Biblioth. univers. XXXI. 324.) — S. ferner: GEBHARDT, PFAFFS Syst. d. Mat. med. VII. 214. und Mag. f. Pharm. VII. 39. — Das fette Oel dieser Wurzel ist in neuern Zeiten im isolirten (aber unreinen) Zustande unter dem Namen *Oleum Filicis Maris* offizinell geworden. Man erhält es auf folgende Weise: Die frische, innen grüne Farrenkraut-Wurzel wird solange mit Aether gelinde erwärmt, als dieser noch etwas auszieht. Man destillirt den Aether hierauf von der Flüssigkeit ab und dampft den Rükstand zur Oelkonsistenz ein. — Dieses Oel ist braungrün, von widerlichem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmak. Es sinkt in Wasser zu Boden. In Alkohol löst es sich schwierig, aber leicht in Aether. Mit Alkalien verseift es sich unter Bildung von Talg- und Oelsäure und ohne Erzeugung einer eigenthümlichen scharfen Säure. — Ohne Zweifel ist dieses Oel keine unmittelbare organische Substanz, sondern enthält noch, neben unwesentlichern Beimengungen, einen scharfen Stoff, wahrscheinlich scharfes Harz, gelöst. (S. über dieses Oel auſser den oben citirten Abhandlungen: BUCHNER, dessen Repert. XXIII. 433; TILLOY, Journ. de Chim. med. III. 154; WINKLER, Mag. f. Pharm. XXII. 48; v. SANTEN, POGG. Ann. IX. 122.)

Gratiolae, Herba. (*Gratiola officinalis.*) — VAUQUELIN hat einige Versuche über diese Pflanze angestellt. Er fand in dem frisch ausgepreſsten Safte derselben: Scharfes Weichharz; gemeinen Bitterstoff; Gummi mit einer braunen stikstoffhaltigen Substanz; sehr wenig Eiweiſs und einige Salze, worunter kleesaurer Kalk. (Ann. de Chim. LXXII. 191. u. TROMMSD. Journ. XIX. 1. 292.) — Das scharfe Harz der *Gratiola* erhielt VAUQUELIN nicht rein, sondern innig gemengt mit braunem Bitterstoff. Durch diesen Körper und

die Salze geht das scharfe Harz, gleichsam in Form einer Emulsion, in das Dekokt der *Gratiola* über; daher die medizinische Wirksamkeit dieses Dekoktes.

Guajaci Cortex, Lignum et Resina. (*Guajacum officinale.*) — Nach der Analyse von TROMMSDORFF enthält die Guajak-Rinde: braunes scharfes Harz, welches von rauchender Salpetersäure nicht blau gefärbt wird, 3,3; sog. bittern und kratzenden Extractivstoff, durch Säuren fällbar (Gemeng von gemeinem Bitterstoff und scharfem Harz?) 4,8; gelben extractiven Farbstoff; Gummi; Holzfaser und Salze. — Die Bestandtheile des Guajak-Holzes sind, ebenfalls nach TROMMSDORFF: geschmakloses, durch rauchende Salpetersäure blau werdendes Harz 26,0; scharfes Harz, wie in der Rinde, 1,0; bitterer, kratzender Extractivstoff 0,8; Gummi; Holzfaser und Salze. (TROMMSD. n. Journ. d. Pharm. XXI. 1. 1.) — Man unterscheidet im Handel zwei Arten von Guajak-Harz, das freiwillig ausfliessende (*Resina Guajaci nativa*, *Gummi Guajaci*) und das künstlich durch Ausziehen des Holzes mit Weingeist gewonnene (*Resina Guajaci*, ohne Zusatz.) — Das Guajak-Harz ist im frischen Zustande braun, durch Aussetzen an die Luft aber färbt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff grün. Es besitzt einen süfslich bittern und hintennach kratzend scharfen Geschmak. Rauchende Salpetersäure (salpetrige Säure haltende Salpetersäure) färbt die weingeistige Lösung des Guajak-Harzes dunkelblau, schon wenn man die Dämpfe der Säure auf die Tinktur strömen läfst; wird etwas mehr Salpetersäure zugemischt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, und bei Ueberschufs von Säure erhält sie eine rothbraune Farbe. Aehnlich wirkt der *Spiritus nitri dulcis* der Officinen. Diese Reactionen rühren von einer Oxydation des Guajak-Harzes her und sind sehr characteristisch für diesen Körper. Einige indifferente organische Stoffe und viele Pflanzentheile haben ebenfalls die Eigenschaft, die Guajak-Tinktur zu bläuen, so z. B. arabisches Gummi, Kleber, ungekochte Milch (ohne Zweifel durch ihren Kässtoff, indem nach PLANCHE bei der Fällung der Milch mit Alkohol nur der Niederschlag bläut, nicht aber die Molke); ferner in Scheiben geschnittene frische Wurzeln von: *Cochlearia Armoracia*, *Solanum tuberosum*, *Symphitum officinale*, *Leontodon Taraxacum*, *Cychorium Intybus*, *Althea officinalis*, *Daucus Carota*, *Allium Cepa*, *Saponaria officinalis* u. a., wenn sie mit der Tinktur betröpfelt werden. (PLANCHE, Journ. de Pharm. VI. 16. u. TROMMSD. n. Journ IV. 2. 161.) Auch einige Salze, z. B. kohlensaurer Kalk, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Bittererde, salzsaures Ammoniak u. s. w.

sind nach Brandes fähig, die Guajak-Tinktur blau zu färben. — In den übrigen Haupt-Characteren kömmt dieses Harz mit dem gemeinen Harze überein. — Das freiwillig ausgeflossene Guajak-Harz ist nie chemisch rein; es sind ihm immer noch einige Bestandtheile aus dem Holze und der Rinde des Guajak-Baumes beigemengt. Ohne Zweifel enthält dieses Arzneimittel auch die beiden von Trommsdorff in dem Holz und der Rinde aufgefundenen Harze. — Man gebraucht das Guajak-Harz in der Medizin theils für sich, theils in Form einer sog. Guajak-Seife (*Sapo guajacinus*), welche durch Lösen des Harzes in heifser Aetzkali-Lauge, solange diese noch etwas aufnimmt, Filtriren und Eindampfen zur Trokne gewonnen wird. Dieses Präparat löst sich sowohl in Wasser als in Weingeist. — Das Guajak-Harz soll öfters im Handel mit Colophonium verfälscht vorkommen. Nach Schaub, Thiemann und Bucholz untersucht man diese Verfälschung auf folgende Weise: Guajak-Tinktur wird mit Wasser gefällt, und die milchige Flüssigkeit allmählig mit Kali-Lösung versetzt, bis das Harz vollständig gelöst ist. Enthält es Colophonium, so entsteht durch einen weitern Zusatz von überschüssigem Aetzkali ein Niederschlag von Colophonium; ist es aber rein, so bildet sich kein Niederschlag. — (S. ferner über das Guajak-Harz: Unverdorben, Pogg. Ann. VIII. 401, 481. u. XVI. 369.)

Guttae, Gummi. (*Stalagmites cambogioides* Murr. oder *Guttaefera vera* Koen.; geringere Sorten von *Garcinia Cambogia* Desr. oder *Cambogia Gutta* L., *Garcinia Morella etc.*) — Nach Braconnot enthält es: gelbes scharfes Harz (harzigen Farbstoff) 80,0; gemeines Gummi 19,5; zufällige Unreinigkeiten 0,5. (Ann. de Chim. LXVIII. 33.) — John fand 80 Harz und nur 10,5 Gummi, dann in der Asche mehrere Salze. (Chem. Schrift. IV. 190.)

Hellebori nigri, Radix. (*Helleborus niger.*) — Nach einer Untersuchung von Feneulle und Capron sind die Bestandtheile dieser Wurzel: scharfes fettes Oel, welches nach den genannten Chemikern eine scharfe Säure enthalten soll, die sie aber weder isolirt abgeschieden, noch überhaupt genauer characterisirt haben. Es ist noch zweifelhaft, ob dieser scharfe Stoff ein Harz sei, wofür einige Versuche von Vauquelin mit *Helleborus hiemalis* sprechen, oder ob er flüchtiger Natur, vielleicht ein ätherisches Oel sei. Ferner fanden Feneulle und Capron in der schwarzen Niefswurz: Harz; Wachs; Spuren eines ätherischen Oels; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Gallussäure oder eisenbläuenden Gerbstoff; Holzfaser und Salze, worunter ein Ammoniak-Salz. (Journ. de Pharm. VII. 503.)

Jalappae, Radix et Resina. (*Convolvulus Jalappa L. Ipomoea Jalappa R. S.*) — Die Bestandtheile der Jalappen-Wurzel sind nach CADET de GASSICOURT: scharfes Harz 10; brauner extractiver Farbstoff; Gummi; Stärkmehl; Zuker; Eiweifs; Holzfaser; Spuren von Essigsäure und die gewöhnlichen Salze. (Journ. de Pharm. III. 495.) — S. ferner; GERBER, BRANDES Arch. XXI. 215. — Nach HUME sollte in der Jalappen-Wurzel eine Pflanzen-Base, das Jalappin, enthalten sein. DULK und SCHWEINSBERG haben aber gezeigt, dafs diese Angabe auf einem Irrthum beruhe. — Das Jalappen-Harz ist für sich, im isolirten Zustande, offizinell. Man gewinnt es durch Ausziehen der Wurzel zuerst mit kaltem Wasser, dann mit heifsem Alkohol, Abdestilliren desselben, Eindampfen des Rükstandes zur Extractsdike und Auskochen dieses Extracts mit Wasser, wobei das Harz ungelöst zurükbleibt. — Es ist hellbraun, von scharfem Geschmak, leicht löslich in Alkohol. Aether zieht aus dem offizinellen Jalappen-Harz ungefähr $^{3}/_{10}$ eines sog. Weichharzes aus und läfst $^{7}/_{10}$ in Aether unlöslichen Harzes zurük. Durch diese nur theilweise Löslichkeit in Aether unterscheidet sich das Jalappen-Harz von den übrigen offizinellen scharfen Harzen. Ich habe es demungeachtet, des Zusammenhanges wegen, hieher gestellt. — Durch Erwärmung der alkoholischen Lösung mit thierischer Kohle kann das Jalappen-Harz, nach MARTIUS fast entfärbt, nur noch hellgelb gefärbt erhalten werden. In diesem Zustande schmekt es weniger scharf. — Nach BUCHNER und HERBERGER läfst sich das gemeine Jalappen-Harz in ein saures und in ein basisches Harz zerlegen, welches letztere ungefähr $^{9}/_{10}$ der ganzen Harz-Masse beträgt. (BUCHN. Repert. XXXVII. 203.) — DULK erhielt aus 1 Pfund Jalappen-Wurzel im Durchschnitt 2 Unzen Harz; TROMMSDORFF aus 20 Pfunden 32 — 36 Unzen und THIEL 16 Procente.

Mezerei, Cortex. (*Daphne Mezereum.*) — Wir haben eine genaue Analyse dieser Rinde von C. G. GMELIN und BÄR. Sie enthält: scharfes Harz; Wachs; Daphnin oder Daphne-Bitter; gelben extractiven Farbstoff; flüssigen Zuker; Gummi; eine nicht näher bestimmte stikstoffhaltige Substanz; Holzfaser; Spuren eines nicht scharfen ätherischen Oels; freie Aepfelsäure und Salze. (SCHWEIGG. Journ. XXXV. 1.) — GMELIN und BÄR machten bei der nähern Untersuchung des scharfen Harzes die interessante Beobachtung, dafs es kein unmittelbarer organischer Stoff sei, sondern sich weiter zerlegen lasse: in eine nicht krystallisirbare, nicht näher bestimmte Säure, in eine grünlich-weifse, dikflüssige, in absolutem Alkohol unlösliche Substanz, in eine widerlich, knoblauchartig riechende

Materie, und in ein scharfes fettes Oel, dessen Seife mit Weinsteinsäure destillirt Essigsäure und einen starken Geruch nach Phosphor-Wasserstoff-Gas entwickelt. — Obwohl diese Substanzen nicht genauer untersucht wurden, so zeigt ihre Abscheidung doch, dafs das scharfe Harz des Seidelbasts eine ganz besondere Zusammensetzung habe. — Coldefy-Dorly erhielt aus dieser Rinde ein grünes scharfes Weichharz und ein braunes mildes Harz durch Behandlung der ganzen Harzmasse mit Aether, von welchem das milde Harz nicht gelöst wurde. (Journ. de Pharm. XI. 167.) — Aus diesen Untersuchungen geht nun hervor, dafs zwar der scharfe Bestandtheil des *Daphne Mezereum* ein Harz sei, dafs aber dieser Körper noch eine fremde Substanz enthalten könne, welcher er seine Schärfe verdankt. Diese Ansicht wird noch durch folgende Beobachtungen unterstützt. — Vauquelin fand, dafs durch Destillation des scharfen Harzes der *Daphne alpina* mit Wasser eine scharf schmekende Flüssigkeit übergehe, und dafs diesem Harze durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure seine Schärfe entzogen werden könne; aus der auf diese Art erhaltenen sauren Flüssigkeit verflüchtigt sich der aufgelöste scharfe Stoff bei erhöhter Temperatur. (Ann. de Chim. LXXXIV. 180.) — Dublanc will ferner durch Behandlung des Seidelbasts mit Aether einen in kleinen Nadeln krystallisirten scharfen Stoff erhalten haben, der sich in der Hitze verflüchtigt, und weder basische noch saure Eigenschaften besitzt. Etwas Näheres über diese Substanz ist mir nicht bekannt geworden. (Magaz. f. Pharm. XXXI. 230.)

Pimpinellae albae, Radix. (*Pimpinella Saxifraga.*) — Die Bestandtheile dieser Wurzel sind nach Bley: scharfes Weichharz; bitteres Harz; sog. harziger Extractivstoff (Gemeng von Harz mit Farbstoff oder Bitterstoff?); ranziges Fett; ätherisches Oel; krystallisirbarer Zuker; flüssiger Zuker; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser; Aepfelsäure; Essigsäure; Benzoesäure und Salze. (Trommsd. n. Journ. XII. 2. 59.) — Die behaarte Varietät dieser Pflanze, welche Willdenow unter dem Namen *Pimpinella nigra* beschrieben hat, liefert die in den Offizinen unter der Benennung *Radix Pimpinellae nigrae* bekannte Wurzel. Diese enthält, ebenfalls nach Bley: hellblaues ätherisches Oel; grünes scharfes Harz; braunes und schwarzes Weichharz; eisengrünenden Gerbstoff; dann die übrigen medizinisch indifferenten Bestandtheile der weifsen Pimpinell-Wurzel. (Trommsd. n. Journ. XIII. 2. 37.)

Piper nigrum et album. (*Piper nigrum.*) — Nach der Analyse von Pelletier sind die Bestandtheile der unreifen Pfefferkörner,

welche getroknet im Handel unter dem Namen schwarzer Pfeffer vorkommen, folgende: scharfes Harz mit fettem Oel (scharfes Fett nach Pelletier); ätherisches Oel; Piperin; brauner Farbstoff; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; Holzfaser; Aepfelsäure; wenig Weinsteinsäure und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 337.) — In den reifen geschälten Beeren, dem weifsen Pfeffer des Handels, fand Lucä: scharfes Harz 16,60; ätherisches Oel 1,61; Gummi; Farbstoff; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Taschenb. 1822. 81.) Piperin konnte Lucä nicht erhalten; entweder wird es also durch das Reifwerden des Pfeffers in eine andere Substanz umgewandelt, oder es blieb bei den Versuchen von Lucä in inniger Verbindung mit dem Harz. — Das Harz ist allein der scharfe Bestandtheil des Pfeffers; seine Arzneikräfte gegen das Wechselfieber verdankt er dagegen dem Piperin. Ich werde diesen Stoff später besonders abhandeln.

Piper longum. (*Piper longum.*) — Seine Bestandtheile sind nach J. Dulong: scharfes Fett (Harz mit fettem Oel); ätherisches Oel; Piperin; Farbstoff; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. XI. 52.)

Pyrethri, *Radix.* (*Anthemis Pyrethrum.*) — John fand in dieser Wurzel: scharfes Weichharz; eine kleine Quantität eines brennend schmekenden ätherischen Oels; Spuren von Campher; Bitterstoff; Gummi; Alant-Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Chem. Schriften IV. 126.) — Der wilde Bertram, *Radix Ptarmicae* von *Achillea Ptarmica*, enthält ohne Zweifel als Hauptbestandtheil ebenfalls scharfes Harz.

Sassaparillae, *Radix.* (*Smilax Sarsaparilla* L., *S. officinalis* Kth. und *S. syphilitica* Humb.) — Nach der Analyse von Pfaff sind die Bestandtheile dieser Wurzel folgende: bitterlich scharfes Weichharz 2,0; sog. kratzender Extractivstoff (Bitterstoff mit scharfem Harz?) 2,6; brauner Farbstoff; eine braun-schwarze extractartige, in Wasser und Weingeist lösliche, Galläpfeltinktur und Brechweinstein fällende Substanz; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Handb. der analyt. Chem. 1te Aufl. II. 642.) — Canobbio fand in der Sassaparille: 2,8 bitteres und scharfes Harz. — Nach Pallota soll diese Wurzel eine Pflanzen-Base, das Parillin, enthalten; die Existenz dieses Körpers ist jedoch sehr zweifelhaft.

Scammonium. (*Convolvulus Scammonia.*) — Das Scammonium von Aleppo enthält nach Bouillon-Lagrange und Vogel: scharfes Harz 60; Gummi 3; gemeinen Bitterstoff 2; zufällige Unreinigkeiten 36. — In dem Scammonium von Smyrna fanden dieselben

Chemiker: scharfes Harz 29; Gummi 8; Bitterstoff 5; Unreinigkeiten 58. (Ann. de Chim. LXXII. 69.)

Nach dieser Aufzählung der näher untersuchten Arzneimittel mit scharfem Harz führe ich noch einige offizinelle Pflanzentheile an, welche bisher nicht analysirt wurden, von denen sich aber theils aus einigen chemischen Characteren, theils aus ihrer Wirkung auf den Organismus mit Wahrscheinlichkeit vermuthen läfst, dafs ihr Hauptbestandtheil ein scharfes Harz sei. Diese Arzneistoffe sind folgende: *Radix Bardanae* (*Arctium Lappa L.*), *Radix Caricis arenariae* (*Carex arenaria*), *Radix Chinae* (*Smilax China*), *Radix Lapathi acuti* (*Rumex acutus* u. a.), *Radix Ononidis* (*Ononis spinosa* Willd. oder *O. campestris K.* et *Z.* und *O. procurrens* Wallr.) — Vielleicht ist auch der diuretisch wirkende Bestandtheil des *Equisetum hyemale* und *fluviatile* ein scharfes Harz. Braconnot und Diebold fanden in diesen Pflanzen keinen Stoff, dem eine besondere Arzneiwirkung zuzuschreiben wäre.

A n h a n g.

Die Bestandtheile einiger scharf wirkender Arzneien sind bisher noch nicht mit der nöthigen Bestimmtheit ausgemittelt. Ich führe diese als Anhang zu den scharfen Harzen auf, weil mir hier der schiklichste Platz für diese Substanzen zu sein scheint, ohne aber darum die Behauptung aufzustellen, dafs diese Arzneimittel wirklich scharfes Harz enthalten.

Saponariae, Radix. (*Saponaria officinalis.*) — Nach der Analyse von Bucholz enthält diese Wurzel: kratzenden Extractivstoff oder Saponin 34,0; braunes Weichharz 0,25; sog. oxydirten Extractivstoff; Gummi; Pflanzenschleim, Holzfaser und Salze. (Taschenbuch. 1811. 33.) — Braconnot fand noch in dem Safte der frischen Seifen-Wurzel neben dem von Bucholz beschriebenen Saponin eine stikstoffhaltige Substanz und Osborne will aus dieser Wurzel eine krystallinische, sehr bitter schmekende Substanz erhalten haben, die jedoch nur vor dem Blühen der Pflanze darin vorkommen soll. (Kastn. Archiv VIII. 293.) Etwas Näheres über diese Substanz ist noch nicht bekannt. — Der sog. kratzende Extractivstoff oder das Saponin wird dadurch erhalten, dafs man das wässrige Extract der *Saponaria* mit Alkohol von 36° B. auszieht, und die alkoholische Lösung zur Trokne eindampft. — Das als Rükstand bleibende Saponin ist eine hellbraune, nicht krystallinische, harte, brüchige Masse, ohne Geruch und von Anfangs süfslichem, dann eigenthümlich scharfem, kratzendem Geschmak. Es röthet Lakmus stark, wahrscheinlich wegen Gehalt einer fremden Säure. Bei der

Zersetzung in der Wärme liefert das Saponin etwas Ammoniak. Es löst sich leicht in Wasser und in nicht ganz konzentrirtem Alkohol; in absolutem Alkohol aber und in Aether ist es unlöslich. Nach Bucholz färbt es Eisenoxydsalze grün und fällt einige Metallsalze; nach Braconnot aber nicht. — Es geht aus diesen Characteren hervor, dafs das sog. Saponin nicht wohl als eine eigenthümliche, unmittelbare Substanz betrachtet werden könne, sondern dafs es als ein Gemeng angesehen werden müsse von braunem extractivem Farbstoff (zum Theil von eisengrünendem Gerbstoff) und vielleicht von einer süfsen Substanz mit einem noch unbekannten scharfen Stoff.

Senegae, Radix. (*Polygala Senega.*) — Nach der Untersuchung von Gehlen enthält die Senega-Wurzel: eine scharf und kratzend schmekende harzartige Substanz, Senegin, 6,15; bitterlich, nur wenig scharf schmekendes Weichharz 7,5; sog. süfsen Extractivstoff (flüssigen Zuker?); Gummi; wenig Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1804. 112.) — J. Dulong fand in dieser Wurzel folgende Bestandtheile: scharfen, in Wasser löslichen Extractivstoff; Harz, wegen Beimengung von scharfem Extractivstoff scharf schmekend; Wachs oder Fett; gelben extractiven Farbstoff; Gummi; Holzfaser; Spuren von ätherischem Oel; Gallertsäure und Salze. (Journ. de Pharm. XIII. 567 u. 637.) — S. ferner: Peschier, Buchn. Repert. XI. 158. XII. 430. u. XIII. 457; Feneulle, Journ. de Chim. med. II. 431; Folchi, Journ. de Pharm. XIII. 617. u. Mag. f. Pharm. XXXIV. 147. — Die Resultate der Analysen von Gehlen und Dulong sind in dem Hauptpunkte, nemlich in der Bestimmung der Natur des scharfen Stoffes, mit einander im Widerspruch. Das Senegin von Gehlen ist unlöslich in Wasser und in Aether, aber löslich in Weingeist, jedoch leichter in verdünntem als in absolutem, eine Eigenschaft, die nicht gut mit seiner Unlöslichkeit in Wasser harmonirt. Somit nähert sich dieser scharfe Stoff den Harzen. Nach Dulong dagegen ist der scharfe Bestandtheil eine hellbraune, sehr leicht in Wasser (dann auch in Weingeist) lösliche Substanz, folglich durchaus nicht harzartiger Natur. — Die Untersuchungen der übrigen oben genannten Chemiker geben keinen bestimmten Aufschlufs darüber, welche Analyse sich am meisten der Wahrheit nähere; ob der scharfe Stoff der Senega ein Harz, oder eine eigenthümliche in Wasser lösliche Materie sei. Peschier fand nemlich scharfes Harz (Polygalin) und in Wasser löslichen sog. Extractivstoff, der zugleich bitter und scharf schmekte (Isolysin). Folchi giebt zwar an, dafs der scharfe

Bestandtheil der Senega sich nicht in Wasser löse, wohl aber in Alkohol; allein die von diesem Chemiker erwähnte Substanz ist noch zu wenig untersucht, als dafs man hieraus schon einen sichern Schlufs ziehen könnte. Feneulle endlich erwähnt gar nichts über eine scharfe Substanz in jener Wurzel; er führt als wirksamen Bestandtheil derselben gemeinen Bitterstoff an. — Die bisherigen Untersuchungen lassen es also noch unentschieden, welchem Stoffe man die scharfe Wirkung der Senega-Wurzel zuschreiben müsse.

Violae tricoloris s. Jaceae, Herba. (Viola tricolor.) — Man hat noch keine Analyse dieses Arzneimittels. Das Kraut der *Viola tricolor* besitzt nur eine sehr geringe Schärfe, die Wurzel dagegen ist ziemlich scharf. Boullay hat in der *Viola odorata* eine Pflanzen-Base gefunden, deren Eigenthümlichkeit noch zweifelhaft ist und die grofse Aehnlichkeit mit dem Emetin besitzt. Vielleicht enthält auch die *Viola tricolor* diesen Stoff als wirksamen, scharfen Bestandtheil. Jedenfalls ist sicher, dafs die Schärfe dieser Pflanze nicht flüchtiger Natur sei. Ich stelle sie darum vor der Hand hierher, bis durch weitere Untersuchungen ihr scharfer Stoff genauer bekannt geworden ist.

In Alkohol unlösliches Harz.

Die Benennung dieser zweiten Art der Gattung Harz giebt schon an, welches ihre wichtigste, characteristische Eigenschaft sei. Die einzelnen hieher gehörigen Harze sind nemlich entweder ganz unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol, oder wenigstens unlöslich in kaltem sehr konzentrirtem Alkohol, oder endlich so schwer löslich, dafs diese Schwerlöslichkeit an absolute Unlöslichkeit gränzt. In Aether aber lösen sie sich auf. — Das natürliche Vorkommen, die Bereitung und die übrigen Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit dem überein, was hierüber beim gemeinen Harz angegeben wurde. Das auch in kochendem Alkohol unlösliche Harz wird vermittelst des Aethers dargestellt. — Bonastre hat die hieher gehörigen Harze Unterharze oder Halbharze genannt. Es scheint mir zwekmäfsiger einen Namen zu wählen, welcher die Haupteigenschaft bezeichnet, wenn auch dieser Name aus mehreren Wörtern bestehen mufs.

Offizinelle Varietäten dieser Art sind: ein Harz aus dem Anime, dem Elemi, dem Mastix, dem Sandarach, von welchen schon früher die Rede war; ferner die öfters unter dem Namen Vogelleim beschriebenen sog. Weichharze des Mistels (*Viscum album*) und der *Gentiana lutea*; das Federharz, Kautschuk oder elastische Harz (*Gummi elasticum*), und zwar sowohl das im engern Sinne des Wortes sogenannte, als das in dem Milchsaft mehrerer einheimischer Pflanzen (*Euphorbia*, *Lactuca*, *Sonchus*, *Papaver*, *Chondrilla* u. a.) vorkommende; dann das nicht saure Brenzharz, welches sich bei der troknen Destillation der organischen Stoffe bildet; endlich der Asphalt (das sog. Bergpech oder Judenpech, *Asphaltum*, *Bitumen judaicum*), welchen ich beim brenzligen Oel näher anführen werde.

In Aether unlösliches Harz.

Es wird auch bei dieser Art genügen, nur kurz ihr Unterscheidungs-Merkmal von den vorigen Arten anzugeben. Das hierher gehörige Harz ist ganz unlöslich in kaltem absolutem Aether, und auch in heifsem Aether löst es sich höchstens zu einer Spur auf. In Alkohöl aber ist es mehr oder weniger leicht löslich. — Von der Bereitung möge nur das Besondere erwähnt werden, dafs man diese Art von Harzen von den vorigen leicht durch Behandlung mit Aether trennt. Ihr natürliches Vorkommen und ihre übrigen Charactere sind in der Hauptsache dieselben, wie jene des gemeinen Harzes.

Kein in Aether unlösliches Harz ist im reinen, isolirten Zustande offizinell. Die folgenden Arzneimittel enthalten aber Varietäten dieser Art als medizinisch interessante Bestandtheile: *Gummi Ammoniacum* nach Calmeyer, *Cortex Angusturae*, *Anisum stellatum*, *Asa foetida*, *Benzoe*, *Radix Bryoniae*, *Herba Centaureae benedictae*, *Colocynthides*, *Semina Daturae Stramonii*, *Radix Jalappae*, *Herba Ledi palustris*, *Radix Liquiritiae*, *Cortex Mezerei* (das braune Harz von Coldefy-Dorly), *Myrrha*, *Balsamum peruvianum*, *Sagapenum*. — Die meisten dieser Arzneimittel sind schon früher abgehandelt worden, und die übrigen werden bei später vorkommenden Gattungen näher betrachtet werden.

In Alkohol und Aether unlösliches Harz.

Nur wenige Harze unterscheiden sich durch diesen schon in der Benennung liegenden Character von allen übrigen.

Sie nähern sich aber diesen wieder: durch ihre physischen Eigenschaften, durch ihre Brennbarkeit, das Verhalten bei der troknen Destillation, und zum Theil durch ihre Wirkung gegen die Alkalien. — Kein eigentliches Arzneimittel enthält ein hieher gehöriges Harz. Doch findet sich ein solches in dem pharmaceutisch angewandten Bernstein und in dem als Handelsartikel in den Offizinen vorkommenden Gummi Lack.

Endlich verdienen hier, nach der Betrachtung der eigenthümlichen Arten von Harz, noch einige Gemenge im Allgemeinen erwähnt zu werden, welche in der Medizin besondere Namen erhalten haben: die Gummi-Harze und natürlichen Balsame. Diese Stoffe sind keine unmittelbaren vegetabilischen Substanzen, also auch keine wirklichen Arten der Gattung Harz.

Man nennt Gummi-Harze, wie schon diese Bezeichnung ausspricht, in der Natur vorkommende innige Gemenge von einem Harze oder mehreren Harzen, mit gemeinem Gummi oder Pflanzenschleim oder diesen beiden Stoffen. Wegen dieser Zusammensetzung lösen sie sich nur theilweise in Alkohol oder in Aether. Diese beiden Lösungsmittel ziehen nemlich nur das Harz aus und wirken nicht auf das Gummi oder den Pflanzenschleim. Das kalte und heiſse Wasser löst dagegen nur das Gummi oder den Schleim, nicht aber das Harz. Dieses suspendirt sich jedoch in dem Wasser groſsentheils, wenn das Gummi-Harz reich an Gummi ist, indem dann eine milchige Flüssigkeit, eine natürliche Emulsion entsteht. Die Gummi-Harze enthalten gewöhnlich zugleich ätherisches Oel. Die meisten hieher gehörigen Arzneimittel, das *Gummi Ammoniacum*, *Bdellium*, *Galbanum*, *Olibanum*, *Opoponax*, *Sagapenum*, die Myrrhe, das Gummigutt u. a., sind schon bei dem gemeinen Harze angeführt worden.

Natürliche Balsame werden in der Natur vorkommende dikflüssige Gemische eines Harzes mit ätherischem Oel genannt. Sie enthalten sehr häufig Benzoesäure. (Die-

französischen Chemiker nennen nur die Benzoesäure haltenden Harze Balsame, gleichgültig, ob sie dikflüssig oder fest sind.) — Aus diesen Bestandtheilen ergeben sich nun die Haupteigenschaften dieser Körper. Sie besitzen den Geruch der ätherischen Oele, einen scharfen feurigen Geschmak, sind theilweise flüchtig und liefern namentlich bei der Destillation mit Wasser ätherisches Oel, während das Harz zurükbleibt. Sie lösen sich kaum in Wasser, das nur etwas weniges ätherisches Oel (und Benzoesäure) aufnimmt, aber mehr oder weniger leicht in Alkohol oder in Aether. — Die offizinellen natürlichen Balsame sind: der Terpenthin, der Copaiva-Balsam, der Mecca-Peru- und Tolu-Balsam und der flüssige Storax. Ich werde diese Arzneimittel bei den ätherischen Oelen näher betrachten.

Pflanzen-Fett.

Gattungs-Charactere: Die Pflanzen-Fette sind feste, weiche oder flüssige Körper, geruch- und geschmaklos oder von blofs fadem Geruch und Geschmak. Im flüssigen (geschmolzenen) Zustande bringen sie auf Papier einen eigenthümlich glänzenden, durchscheinenden Fleck hervor. Das Fett ist vollkommen unlöslich in Wasser; in kaltem Alkohol löst es sich nur schwierig, aber leichter in kochendem. In Aether und in den Naphten ist es immer und meistens sehr leicht löslich. Auch in ätherischen Oelen löst es sich leicht auf. — Die Pflanzen-Fette verbinden sich meistens mit Kali und Natron, wenn sie mit Lösungen dieser Basen gekocht werden, und verwandeln sich hiebei in eigenthümliche Säuren. Diese verseifbaren Fette erzeugen auch besondere Säuren bei der troknen Destillation. Durch diese Wirkung auf Alkalien und die Produkte der troknen Destillation sind diese Arten von Fetten sehr bestimmt von den Harzen unterschieden. — Die Pflanzen-Fette, welche sich nicht verseifen können, unterscheiden sich von den Harzen schon dadurch, dafs sie unlöslich in Kali und Natron sind, indem sie keine Verbindungen mit diesen Körpern eingehen.

Sie verflüchtigen sich ferner in der Wärme, während nur ein kleiner Theil des Fettes zersetzt wird. Die Harze aber sind nur unter vollständiger Zerlegung flüchtig, so daſs durch diese Verflüchtigung ein Harz mit neuen Eigenschaften, Brenzharz, gebildet wird.

Die Arten der Gattung Pflanzen-Fett sind folgende: Talgfett, Oelfett, Cerin, Myricin, Cerain, Paraffin und Eupion. — Die vier ersten kommen als medizinisch interessante Bestandtheile in Arzneimitteln vor, und müssen daher hier näher betrachtet werden.

T a l g f e t t.

Margarinfett. Stearin.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Diese Fettart wurde von Chevreul und Braconnot als eigenthümlich unterschieden und von dem erstern Chemiker mit besonderer Ausführlichkeit und Genauigkeit untersucht. — Das Talgfett bildet mit Oelfett gemengt einen Hauptbestandtheil der fetten Oele des Pflanzenreichs und der meisten thierischen Fette. In den gewöhnlichen festen Fetten des Pflanzen- und Thierreichs prädominirt das Talgfett; in den flüssigen dagegen das Oelfett. Daher findet sich Talgfett in gröſserer Menge in den thierischen als in den vegetabilischen Fetten.

Bereitung. — Man kann gleichzeitig mit dem Talgfett auch das Oelfett gewinnen; ich will daher die Bereitungsart auch dieses letztern Fettes gleich hier beschreiben. — Nach der Methode von Braconnot wird ein Pflanzenöl bis zu einigen Graden unter 0° erkältet, wodurch sich das Talgfett in fester Form absetzt und das Oel zu einer festen weichen Masse gesteht. Man scheidet aus dieser das Oelfett durch sorgfältiges Auspressen ab; das Talgfett bleibt zurük. Das ausgepreſste Oelfett wird durch noch stärkeres Erkälten gereinigt, wobei sich noch etwas Talgfett aus ihm zu Boden setzt. — Ich führe hier gleich das Verfahren

von Chevreul zur Darstellung des Talgfetts aus thierischen Fetten an. Man löst ein solches Fett, z. B. Hammeltalg, in kochendem absolutem Alkohol auf, filtrirt und stellt die Flüssigkeit zum Erkalten hin. Das Talgfett setzt sich zu Boden, das Oelfett bleibt gelöst. Man wascht diesen Bodensatz mit kaltem Weingeist, löst ihn dann neuerdings in kochendem absolutem Alkohol, läfst abermals erkalten und wiederholt diese Operationen noch einigemal, um auch die letzten Spuren von Oelfett zu entfernen. — Die alkoholischen Flüssigkeiten enthalten das Oelfett mit noch etwas Talgfett und einer flüchtigen riechenden Substanz gelöst. Um das Oelfett rein zu gewinnen, wird die Lösung mit Wasser gemischt und destillirt. Die riechende Substanz verdampft. Das zurükbleibende Oelfett reinigt man wie vorhin durch Erkälten.

Eigenschaften. — Weifse feste Masse oder kleine Nadeln, ohne Geruch und Geschmak, spez. leichter als Wasser, schmelzbar bei 38° bis 40°, im luftleeren Raum flüchtig ohne Zersetzung. — An der Luft wird das Talgfett im reinen Zustande nicht ranzig. Bei erhöhter Temperatur verbrennt es an der Luft, besonders vermittelst eines Dochtes. — Der troknen Destillation unterworfen liefert es aufser den gewöhnlichen Produkten Talgsäure, Oelsäure und Benzoesäure (Fettsäure von Thenard). Die Talg- und Oelsäure bilden sich in besonders reichlicher Quantität, wenn das Talgfett bei gelinder Wärme zersetzt wird. — In Wasser ist das Talgfett ganz unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich nur sehr schwierig, leichter aber in kochendem Alkohol. 100 Theile siedender Weingeist von 0,795 spez. Gew. lösen nach Chevreul 15,04 bis 16,07 Talgfett aus Hammeltalg auf; beim Erkalten scheidet es sich gröfstentheils aus dieser Lösung wieder ab. In Aether ist diese Fettart ziemlich leicht auflöslich. Auch in ätherischen und fetten Oelen löst sie sich mehr oder weniger leicht. — Das Talgfett ist fähig, sich mit Alkalien zu verseifen unter Bildung von Talgsäure, Oelsäure und Oelsüfs nach der S. 638 angegebenen Theorie.

Bestandtheile. — Nach Chevreul enthält das Talgfett aus Hammeltalg: 78,776 Kohlenstoff, 9,454 Sauerstoff und 11,770 Wasserstoff.

Anwendung. — Das Talgfett hat im reinen isolirten Zustande keine directe medizinische Anwendung, eine sehr ausgedehnte aber als Bestandtheil der fetten Pflanzenöle und einiger offizinellen Fette des Thierreichs.

Oelfett.

Olein. Elain.

Die Bereitung dieser Fettart, welche in Begleitung der vorigen in den fetten vegetabilischen und in sehr vielen thierischen Fetten natürlich vorkömmt, ist schon oben gleichzeitig bei der Darstellung des Talgfetts angegeben worden.

Eigenschaften. — Farblose, dikliche Flüssigkeit, geruchlos, ohne oder von blofs mildem Geschmak und von spez. Gew. 0,915 aus Olivenöl bereitet. Das Oelfett der Pflanzenöle wird entweder erst einige Grade unter 0° fest oder selbst gar nicht, wie das aus Mandelöl und Repsöl gewonnene. Das Oelfett der meisten thierischen Fette gefriert leichter. Bei der troknen Destillation liefert diese Fettart dieselben Produkte wie das Talgfett. An der Luft wird das Oelfett bald ranzig; es verbrennt leicht bei erhöhter Temperatur. In Wasser ist es durchaus unlöslich; in Alkohol ist es leichter löslich als das Talgfett, zumal in der Kälte; am leichtesten löst es sich aber in Aether; endlich ist es auch löslich in ätherischen Oelen. Mit den Alkalien verseift sich das Oelfett auf dieselbe Weise wie das Talgfett, nur mit dem Unterschiede, dafs die Quantität der Oelsäure und des Oelsüfses beträchtlicher ist.

Bestandtheile. — Das Oelfett aus menschlichem Fett bereitet enthält nach Chevreul: Kohlenstoff 78,566; Sauerstoff 9,987; Wasserstoff 11,447.

Von der Anwendung dieses Körpers gilt dasselbe, was schon beim Talgfett angegeben wurde.

CHEVREUL, Recherches chimiques sur les corps gras. Paris, 1823. — BRACONNOT, Ann. de Chim. XCIII. 225. — SAUSSURE, Ann. de Chim. et de Phys. XVIII. 337. — BUSSY u. LECANU, Journ. de Pharm. XI. 353.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Talg- und Oelfett ist.

Fette Pflanzen-Oele.

Mehrere fette Oele des Pflanzenreichs sind im isolirten Zustande offizinell; es ist daher nothwendig, ihre Bereitung und ihre Eigenschaften im Allgemeinen zu betrachten.

Bereitung. — Man gewinnt die fetten Oele zu medizinischen Zwecken durch Auspressen der öligen Pflanzentheile (Samen). Die öligen Arzneistoffe werden, wo nöthig, gröblich zerstofsen, hierauf gelinde erwärmt (bisweilen durch Wasserdampf), in Leinwand eingeschlagen oder in härene Beutel gefüllt, und zwischen in kochendem Wasser erwärmten Eisenplatten zuerst schwach, dann bei immer verstärktem Druke ausgeprefst. Das fette Oel läuft trüb ab; durch ruhiges Hinstellen an einen kühlen Ort setzen sich das in ihm suspendirte Gummi oder der Pflanzenschleim und andere Unreinigkeiten zu Boden und durch Abgiefsen und Filtriren erhält man das Oel klar. — Sehr unreine trübe Oele reinigt man auch öfters durch Schwefelsäure. Zu 100 Theilen des Oels werden nach THENARD 2 Theile konzentrirte gemeine Schwefelsäure gemischt, worauf man das Ganze während $^3/_4$ Stunden umrührt oder rüttelt. Die Schwefelsäure verkohlt das Gummi und die übrigen Beimengungen, wirkt aber nur wenig auf das Oel selbst, ohne Zweifel, weil sie sich nicht so leicht damit mischt, wie mit dem Gummi. Die schwärzliche, trübe Flüssigkeit wird nun mit 200 Theilen Wasser (oder damit sich das Oel schneller absondere mit Glaubersalz-Lösung) versetzt und neuerdings ungefähr $^1/_2$ Stunde lang umgerührt. Hierauf läfst man das Gemisch ruhig stehen. Nach einigen Tagen schwimmt das Oel klar über der sauren Flüssigkeit und dem Bodensatz von verkohltem Gummi u. s. w. Man giefst es ab und filtrirt es durch Wolle.

Eigenschaften. — Die Pflanzen-Oele sind meistens bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar flüssig; einige wenige, wie das Cacao-, Muscat-, und Lorbeer-Oel, besitzen eine feste, aber dabei ziemlich weiche Consistenz. Sie sind im reinen Zustande farblos, aber wie sie im Handel vorkommen gewöhnlich hell oder dunkelgelb gefärbt, theils durch einen beigemengten extractiven, d. h. in Wasser

löslichen, theils durch einen harzigen Farbstoff. Ihr spez. Gew. ist geringer als jenes des Wassers. — An der atmosphärischen Luft troknen mehrere fette Oele ein, nach den Versuchen von SAUSSURE unter Absorbtion von Sauerstoff. L. GMELIN vermuthet, dafs diese Oele eine eigene Fettart enthalten, die er Troken-Fett nennt. So wahrscheinlich diese Meinung auch ist, so mufs doch die Existenz einer solchen besondern Fettart noch dahin gestellt bleiben, bis man diese rein, isolirt ausgeschieden hat, was bisher noch nicht geschah. Andere fette Oele zeigen dieses Austroknen an der Luft nicht. Die fetten Oele gehen um so leichter in faule Gährung bei Luftzutritt über oder werden ranzig, je unreiner sie sind, indem die beigemengten Stoffe als Gährungsmittel (Fermente) wirken. Hiebei erzeugt sich Talg- und Oelsäure. — In den übrigen Characteren, namentlich dem Verhalten bei der troknen Destillation, bei der Verseifung und gegen die Lösungsmittel kommen die fetten Oele ganz mit ihren Hauptbestandtheilen dem Talgfett und Oelfett überein. — Die fetten Oele der Offizinen sind meistens nicht nur mit Farbstoff, sondern mit Gummi, Pflanzenschleim, Eiweifs, Kleber und nicht näher bestimmten riechenden Substanzen, dann bisweilen noch durch andere fremde Beimengungen verunreinigt.

1) Troknende fette Oele.

Oleum Lini. (Aus den Samen von *Linum usitatissimum.*) — Dunkelgelb, von widerlichem Geruch und Geschmak, spez. Gew. 0,939 bei 25° nach SAUSSURE; gefriert noch nicht bei — 20°; enthält nach LEO MEYER (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1827. 1. 118.) scharfes Harz und dunkelgelben extractiven Farbstoff. Mit Alkalien bildet es sehr weiche Seifen. Seine übrigen Charactere sind die der fetten Oele überhaupt. S. auch: UNVERDORBEN, SCHWEIGG. Journ. LVII. 245.

Oleum Nucum Juglandum. (Samen der *Juglans regia.*) — Hellgelb oder grünlich gelb, ohne Geruch, von mildem, fadem Geschmak, spez. Gew. 0,928 bei 12° nach SAUSSURE; wird bei — 18° zu einer weichen Masse; bildet ebenfalls sehr weiche Seifen.

Oleum Papaveris albi. (Samen von *Papaver somniferum.*) — Hellgelb, weniger dikflüssig als die vorigen, spez. Gew. 0,923 nach BRISSON, gesteht bei — 18°; liefert eine weiche Seife.

Oleum Ricini s. de Palma Christi. (Samen des *Ricinus communis.*) — Man unterscheidet das im Handel vorkommende westindische Ricinus-Oel von dem in den Offizinen aus den Samen des bei uns angebauten *Ricinus communis* ausgeprefsten. Das käufliche Ricinus-Oel ist gewöhnlich dunkelgelb oder braun, ziemlich dikflüssig,

von süfslichem, hintennach kratzendem Geschmak; es löst sich viel leichter in Alkohol auf als die übrigen fetten Oele; bei der troknen Destillation und bei der Verseifung liefert es nach Bussy und Lecanu (Journ. de Pharm. XIII. 57.) drei eigenthümliche Fettsäuren: Ricinussäure, Perlsäure und ölige Säure, deren nähere Beschreibung ich übergehe, da sie nicht offizinell sind. Das käufliche Ricinusöl wirkt als gelindes Abführmittel auf den Organismus. — Das reine, einheimische, in den Offizinen direct dargestellte Ricinusöl unterscheidet sich von dem vorigen wesentlich dadurch: dafs es entweder farblos oder hellgelb ist, einen blofs milden Geschmak besitzt und keine purgirende Wirkung zeigt. — Die Ursache dieser Verschiedenheit ist folgende: Das käufliche Ricinusöl wird in Amerika durch Kochen mit Wasser von den beigemengten Unreinigkeiten befreit. Durch dieses Kochen verwandelt sich ein Theil des Oels (wie bei der troknen Destillation) in die drei oben genannten Fettsäuren, welche grofsentheils in dem unzerlegten Oele aufgelöst bleiben. Dieselben Säuren erzeugen sich nach Bussy und Lecanu auch in dem durch langes Aufbewahren ranzig gewordenen Oel. Dieser Gehalt des amerikanischen Ricinusöls an Fettsäuren erklärt nun schon genügend die scharfe, abführende Wirkung desselben. Nach der Angabe von Caventou sollen ferner dem käuflichen Oele beim Kochen desselben in Amerika, besonders in schlechten nassen Jahrgängen, abführende Samen geflissentlich zugesetzt werden, namentlich jene von *Jatropha Curcas*, *Calophyllum Calaba* und selbst von *Croton Tiglium*. (Journ. de Pharm. XI. 16.) Wenn diefs wirklich richtig ist, so wird sich niemand über die Schärfe manches ausländischen Ricinusöles wundern. Nach Dierbach werden auch die Ricinus-Samen oft mit jenen von Jatropha-Arten verwechselt. Man glaubte einige Zeit, dafs die abführende Wirkung des Ricinusöls von einem Gehalt an scharfem Harz herrühre, welches beim Auspressen des Oeles aus den Schalen der Ricinus-Samen aufgelöst werde. Geiger hat aber gezeigt, dafs diese Samen kein scharfes Harz enthalten. (Trommsd. n. Journ. II. 2. 173.) — Die leichte Löslichkeit des Ricinusöls in Alkohol und seine Eigenschaft bei der troknen Destillation und Verseifung eigenthümliche Säuren zu bilden, läfst vermuthen, dafs es kein Talg- und Oelfett enthalte. Bisher ist indessen kein eigenthümliches neutrales Fett aus diesem Oel isolirt abgeschieden worden.

Von dem Croton-Oel (*Oleum granorum Tiglii*) wird bei den ätherischen Oelen die Rede sein.

2) Nicht troknende Oele.

Oleum Amygdalarum dulcium. (Samen von *Amygdalus communis.*) — Hellgelb oder farblos, nicht sehr dikflüssig, von mildem Ge-

schmak und spez. Gew. 0,92° bei 12° nach SAUSSURE. Das Mandelöl gesteht nach BRACONNOT bei — 10° und läſst sich dann in 76 Oelfett und in 24 Talgfett zerlegen. Es liefert eine feste, aber dabei doch lokere, poröse Seife, die Mandelseife, *Sapo amygdalinus.* — Die Mandeln (*Amygdalae dulces*) enthalten nach BOULLAY: fettes Oel 54,0; Pflanzen-Eiweiſs 24,0; Gummi 3,0; flüssigen Zuker 6,0; Holzfaser; Essigsäure und einige Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. VI. 40). — (Das Oel der bittern Mandeln und diese selbst werde ich bei den ätherisch-öligen Mitteln anführen.)

Oleum Napi. (*Brassica Napus L.* und *B. Rapa, oleifera L.*) — Wie es gewöhnlich im Handel unter dem Namen Repsöl vorkömmt: dunkelgelb, ziemlich dikflüssig, von widerlichem Geruch und Geschmak; im reinen Zustande hellgelb, von fadem Geruch und mildem Geschmak. Es erstarrt schon wenige Grade unter 0°, und enthält nach BRACONNOT, aus *Brassica Rapa* bereitet, 54 Oelfett und 46 Talgfett.

Oleum olivarum. (Früchte der *Olea europea.*) — Im reinen Zustande ist das Olivenöl oder Baumöl farblos, (wie es gewöhnlich im Handel vorkömmt aber hellgelb), dikflüssig, ohne Geruch und Geschmak und von spez. Gew. 0,919 bei 12° nach SAUSSURE. Es erstarrt schon über 0°, und besteht nach BRACONNOT aus 72 Oelfett und 28 Talgfett. Das reinste Olivenöl ist das kalt ausgepreſste sog. Jungfernöl; es enthält nach BRACONNOT weniger Talgfett als das gewöhnliche Baumöl und liefert daher eine weichere Seife.

3) Feste Pflanzen-Oele. (Pflanzen-Butter.)

Butyrum s. Oleum Cacao. (Samen von *Theobroma Cacao.*) — Weiſse, ziemlich feste Masse, wegen geringem Gehalt an ätherischem Oel, von schwach aromatischem Geruch, von mildem Geschmak und spez. Gew. 0,91 nach BRANDIS. — Die Cacao-Butter schmilzt nach CHEVREUL bei 19° bis 20°. Sie wird nicht leicht ranzig und eignet sich daher vorzugsweise zum innerlichen Gebrauch in der Medizin. Mit Natron liefert dieses Fett eine ziemlich harte Seife. — Die Cacao-Bohnen, aus welchen die Cacao-Butter ausgepreſst wird, enthalten nach LAMPADIUS: fettes Oel (Cacao-Butter) 53,1; bitterlich schmekenden rothen extractiven Farbstoff, (besonders in den Bohnen von Martinique; in jenen von Trinidad nur Spuren, und kein solcher Farbstoff in dem Cacao von Surinam, Cajenne, Caraccas und in dem Maranham-Cacao;) Gummi; Stärkmehl; Eiweiſs mit braunem Farbstoff; Holzfaser, eine flüchtige aromatische Substanz (Spuren von ätherischem Oel) und Salze. (ERDMANNS Journ. f. techn. Chem. 1828. III. 137.)

Die noch hieher gehörige Muscat-Butter (*Oleum Nucistae*) und das ausgeprefste Lorbeeröl (*Oleum laurinum expressum*) werde ich bei den ätherisch-öligen Mitteln anführen.

Cerin.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — John beobachtete zuerst im Jahr 1812, dafs in dem Bienenwachs zwei verschiedene Fettarten vorkommen, wovon er die eine Cerin, die andere Myricin nannte. Diese Angabe wurde später von Bucholz und Brandes, und von Boudet und Boissenot bestätiget. — Das Cerin findet sich sehr häufig in der Natur. Es macht den Hauptbestandtheil des Bienenwachses aus; dann kömmt es in dem Wachse vor, welches die Beeren von *Myrica cerifera*, *Gale*, *pensylvanica*, *angustifolia*, *latifolia* und *cordifolia* überzieht; ferner in dem Wachs auf der Rinde der Wachspalme, *Ceroxylon Andicola*; in dem wachsartigen Ueberzug vieler Blätter und Früchte; in dem Bodensatz, welchen die ausgeprefsten Säfte mehrerer Vegetabilien bilden, dem sog. grünen Satzmehl der ältern Chemiker und in kleiner Quantität überhaupt in sehr vielen Pflanzen.

Bereitung. — Weifses reines Bienenwachs wird mit kochendem konzentrirtem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit noch heifs filtrirt und ruhig in die Kälte hingestellt. Das Cerin scheidet sich gröfstentheils ab. Man sammelt den Bodensatz und troknet ihn.

Eigenschaften. — Weifse, feste, harte, nicht krystallinische Masse, von schwachem Wachs-Geruch, ohne Geschmak und von spez. Gew. 0,969 nach Bucholz und Brandes. Das Cerin schmilzt bei 62° nach Boudet und Boissenot. Bei der troknen Destillation liefert es aufser den gewöhnlichen Produkten Talgsäure, aber keine Oelsäure und keine Benzoesäure (Thenardsche Fettsäure). In Wasser ist das Cerin ganz unlöslich; es löst sich aber in 16 Theilen kochendem absolutem Alkohol nach John und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils wieder ab; es bedarf ferner

nach Bucholz 42 Theile kalten Aether und etwas weniger heifsen zur Auflösung. Auch in heifsem Terpenthinöl ist das Cerin löslich. Mit Alkalien verseift sich dieses Fett und bildet dabei nach Boudet und Boissenot Talgsäure und eine eigenthümliche neutrale Fettart, das Cerain, aber keine Oelsäure und kein Oelsüfs. — Die quantitative Zusammensetzung des Cerins ist noch nicht bekannt.

Anwendung. — Im reinen isolirten Zustande gebraucht man dieses Fett nicht, ziemlich häufig aber im Bienenwachs als indifferentes einhüllendes Mittel.

Myricin.

Natürliches Vorkommen und Bereitung. — Diese, wie schon erwähnt, ebenfalls von John entdekte Fettart findet sich in der Natur immer in Begleitung des Cerins im Bienen- und Pflanzen-Wachs; sie kömmt jedoch dort in viel geringerer Menge vor als das Cerin. — Zur Darstellung des Myricins wird Wachs (von Bienen, von Myrica-Arten u. s. w.) solange mit konzentrirtem Alkohol ausgekocht, als dieser noch merklich auf dasselbe wirkt. Der nicht gelöste Rükstand ist das Myricin.

Eigenschaften. — Feste, harte, weifse Masse oder im sublimirten Zustande kleine krystallinische Blättchen, ohne Geruch und Geschmak und von spez. Gew. 0,90 bei 19° nach John. Das Myricin schmilzt bei 65° nach Boudet und Boissenot. Es verflüchtigt sich ziemlich leicht bei erhöhter Temperatur und liefert bei der Zersetzung in der Wärme nur die gewöhnlichen Produkte, ohne eine Fettsäure zu bilden. Es ist ganz unlöslich in Wasser, nicht löslich in kaltem und sehr schwer in kochendem Alkohol, von welchem es nach John über 200 Theile, nach Bucholz und Brandes 123 Theile fordert und sich beim Erkalten wieder ausscheidet; es bedarf ferner 99 Theile kalten Aether zur Lösung; in heifsem Terpenthinöl ist es leicht löslich. Das Myricin ist nicht fähig sich mit Alkalien zu

verseifen. — Seine Bestandtheile hat man noch nicht quantitativ bestimmt.

Die **Anwendung** des Myricins ist dieselbe, wie jene des Cerins, als Bestandtheil des Wachses.

Cerin und Myricin: John, chem. Schriften, IV. 38. — Bucholz u. Brandes, Buchn. Repert. f. d. Pharm IV. 145. — Boudet u. Boissenet, Journ. de Pharm. XIII. 38.

Arzneimittel mit Cerin und Myricin.

Cera alba et flava. — In dem Zustande wie das Bienen-Wachs, welches allein offizinell ist, aus den Bienenstöken kömmt, hält es noch einen gelben Farbstoff und eine flüchtige aromatische Substanz, ohne Zweifel ätherisches Oel. Durch Aussetzen an das Sonnenlicht und die atmosphärische Luft wird dieser Farbstoff zerstört, das Wachs gebleicht, und zugleich der gröfste Theil des ätherischen Oels verflüchtigt. Auch durch Chlor-Wasser läfst sich das Wachs bleichen. — Das rohe gelbe Bienen-Wachs besteht nach Bucholz und Brandes aus 90 Cerin, 8 Myricin, gelbem Farbstoff, schmierigem weichem Fett und Spuren von ätherischem Oel. — Boudet und Boissenot fanden in dem weifsen Wachs ganz andere Verhältnisse der beiden Hauptbestandtheile, nemlich 70 Cerin und 30 Myricin, ferner sehr kleine Mengen von Talgsäure. — Aus der Angabe dieser Zusammensetzung ergiebt sich nun, dafs die Eigenschaften des Wachses im Wesentlichen jene des Cerins und Myricins sein müssen. Ich führe daher hierüber nur noch folgendes an: Das spez. Gew. des Wachses ist nach Saussure 0,966. Es schmilzt nach demselben Chemiker bei 63°. Bei der troknen Destillation liefert es aufser den gewöhnlichen Produkten eine weiche fettige Masse, die sog. **Wachsbutter**, welche aus viel Talgsäure, etwas brenzligem Oel, und manchmal auch aus kleinen Quantitäten unzersetztem Cerin und Myricin besteht. Das brenzlige Oel, welches in die Vorlage übergeht, war ehemals unter dem Namen *Oleum Cerae empyreumaticum* offizinell; es enthält ebenfalls Talgsäure und zum Theil Myricin, die sich in der Kälte aus diesem Oel in Krystallen abscheiden. Oelsäure und Benzoesäure (Fettsäure) erzeugt sich bei dieser troknen Destillation nicht. Durch diese Eigenschaft des Wachses, keine Benzoesäure bei der Zersetzung in der Wärme zu bilden, läfst sich eine **Verfälschung** desselben mit thierischem Talg leicht erkennen. Ein mit Talg verfälschtes Wachs liefert nemlich bei der troknen Destillation eine Flüssigkeit in der Vorlage, welche essigsaures Blei weifs

niederschlägt, als benzoesaures Blei. — Gegen die Lösungsmittel verhält sich das Wachs wie seine Hauptbestandtheile. — Durch Kochen mit Lösungen von Kali und Natron erzeugt es die Wachsseife unter Bildung der beim Cerin angegebenen Produkte. — Mit fetten Oelen bildet das Wachs weifse, schmierige Verbindungen die Cerate der Offizinen. — (Ueber Pflanzenwachs und Bienenwachs s. auch: GEIGER u. OPPERMANN, Magaz. f. Pharm. XXXV. 57.)

Das Cerain, ein neutrales, bei der Verseifung des Cerins gebildetes Fett, ist nicht offizinell. Auch das Paraffin und das Eupion haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung. (S. über diese zwei letzten Fettarten S. 560.)

Eine wie es scheint eigenthümliche, bis jetzt aber nicht sehr ausführlich untersuchte organische Gattung bildet das Olivil, eine krystallinische Substanz, welche sich nach PELLETIER aus dem Gummi der Olivenbäume durch Weingeist ausziehen läfst. Dieser Körper erscheint in weifsen Nadeln, von bitterlich süfsem, etwas aromatischem Geschmak, löst sich wiewohl schwierig in Wasser, etwas leichter in Alkohol, ist weder sauer noch basisch und enthält keinen Stikstoff. — (Ann. de Chim. et de Phys. III. 105.) — In den unreifen Pomeranzen fand LEBRETON einen krystallinischen Stoff, den er Hesperidin nannte, und welcher sich in mehreren Hauptcharacteren dem Olivil nähert. Diese Substanz wurde ferner auch von WIDEMANN untersucht. Sie bildet weifse Nadeln von süfslichem erfrischendem Geschmak, schwierig löslich in Wasser, in heifsem Alkohol nach LEBRETON ziemlich leicht auflöslich, nach WIDEMANN aber schwer löslich. — (Journ. de Pharm. XIV. 377. — BUCHN. Repert. XXXII. 207.) — Ob diese beiden Körper überhaupt wirklich eigenthümliche unmittelbare Stoffe seien, ob sie für sich isolirt bestehende Gattungen bilden, oder ob sie vielleicht mit dem S. 729 angeführten Populin von BRACONNOT in eine Gattung vereinigt und als besondere Arten derselben betrachtet werden können, müssen weitere und ausführlichere Untersuchungen lehren. — Diese Pflanzenstoffe sind nicht offizinell.

Aetherisches Oel.

Flüchtiges Oel. Destillirtes Oel. — *Oleum aethereum.*

Gattungs-Charactere: Die ätherischen Oele sind tropfbar-flüssig bei der gewöhnlichen Temperatur, mehr oder weniger flüchtig, von eigenthümlichem starkem, meistens angenehmem aromatischem Geruch, von gewürzhaftem beifsendem Geschmak, schwer löslich, jedoch auflöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

So grofs auch die Anzahl der ätherischen Oele ist, so zerfällt demungeachtet die Gattung ätherisches Oel nach den bisherigen Untersuchungen nicht in besondere Arten. Alle die mannigfaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich nicht durch wesentliche chemische Eigenschaften von einander, sondern hauptsächlich durch physische Charactere, Geruch, spez. Gew. u. s. w. Es ist daher wohl am zwekmäfsigsten, sie nur als Varietäten der Gattung zu betrachten. Da also die Gattung zugleich die Art bildet, so gehen wir zur nähern Betrachtung der ätherischen Oele im Allgemeinen über.

Natürliches Vorkommen. — Man trifft diese schon den alten Chemikern bekannten Körper sehr häufig verbreitet in der Natur an. Es genügt zum Belege hierüber zu bemerken, dafs sie fast immer die Ursache des besondern Geruchs der Pflanzen sind. Man findet ätherische Oele in allen Theilen der Vegetabilien von den Wurzeln bis zur Blüthe. Unter den Arznei-Pflanzen enthalten besonders viele Reizmittel des Nervensystems ätherisches Oel.

Bereitung. — Fast alle ätherischen Oele werden aus den Pflanzen durch Destillation mit Wasser ausgeschieden. Der Zusatz von Wasser ist darum nothwendig, weil ohne dasselbe die ätherisch-ölige Pflanze oder der Pflanzentheil leicht zu stark erhitzt werden würde, was eine theilweise Zersetzung derselben, das sog. Anbrennen, und daher eine Verunreinigung des ätherischen Oels mit den Produkten der troknen Destillation zur Folge hätte. Die ätherisch-ölige Substanz wird in eine Destillirblase oder im Kleinen in eine

Retorte gebracht, mit 8 — 12 Gewichtstheilen gemeinem Wasser übergossen, hierauf eine Vorlage angelegt und die Flüssigkeit zum lebhaften Sieden erhitzt. Mit dem verdampfenden Wasser verflüchtigt sich das ätherische Oel und beide kondensiren sich wieder in der Vorlage, welche man zur Erleichterung der Kondensation kalt erhält. Zuerst geht nur eine Lösung von ätherischem Oel in Wasser über, ein destillirtes aromatisches Wasser *(Aqua aromatica destillata)* der Offizinen. Erst wenn das Wasser vollständig mit ätherischem Oel gesättigt ist, sammelt sich dieses im isolirten Zustande in der Vorlage, entweder auf dem Wasser schwimmend oder aber im Grunde des Gefäfses. Nach einiger Zeit geht eine fast geruchlose Flüssigkeit über, dann ist die Operation beendigt. Das ätherische Oel wird mechanisch von dem Wasser getrennt. — Wenn ätherische Oele, welche spez. leichter als Wasser sind, in gröfserer Menge dargestellt werden sollen, bedient man sich öfters der sog. Florentiner-Flaschen. Diese haben nahe am Boden eine aufwärts, S förmig gekrümmte Röhre, durch welche der gröfste Theil des übergegangenen Wassers abfliefst, während das Oel auf dem Reste des Wassers schwimmend in der Flasche zurükbleibt. — Bisweilen wird die Destillation der ätherischen Oele statt mit gewöhnlichem Wasser mit einer konzentrirten Glaubersalz-Lösung, womit man die Pflanze übergiefst, vorgenommen. Dadurch wird der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöht und somit durch die höhere Temperatur die Verflüchtigung des Oeles befördert. — Sehr zwekmäfsig ist die Destillation der ätherischen Oele durch Wasserdampf, in dem Apparate von Beindorf. (S. hierüber: Magaz. f. Pharm. XI. 174 und 291.) — Nur zwei offizinelle ätherische Oele gewinnt man nicht durch Destillation, sondern durch blofses Auspressen: das Citronen- und das Bergamotöl.

Eigenschaften. — Die ätherischen Oele sind bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig, und erstarren im reinen Zustande nicht in der Kälte. Sie sind entweder

farblos, oder, was der häufigste Fall ist, hellgelb, oder endlich eigenthümlich gefärbt, z. B. blau, wie das Chamillenöl, grün, wie das Cajeputöl. Die gelben ätherischen Oele werden durch das Alter dunkler, selbst braun oder rothbraun gefärbt. Die ätherischen Oele besitzen alle die Eigenschaft sich zu verflüchtigen. Ihr Siedepunkt liegt meistens höher als jener des Wassers, ungefähr bei 160°; einige Oele jedoch kochen schon unter 100°, andere dagegen erst über 200°. Sie zeichnen sich durch einen starken, auffallenden, meistens angenehm aromatischen Geruch aus. Ihr Geschmak ist mehr oder weniger feurig und scharf. Die ätherischen Oele sind gewöhnlich spez. leichter als das Wasser; doch giebt es auch ziemlich viele, zumal in exotischen Arzneimitteln, welche im Wasser zu Boden sinken. An der Luft absorbiren die ätherischen Oele nach Saussure Sauerstoffgas, verändern dadurch ihre Farbe und verdiken sich unter Bildung von Harz und Essigsäure. Bei Annäherung eines flammenden Körpers verbrennen die ätherischen Oele mit lebhafter Flamme. Leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Porzellan-Röhre, so zersetzen sie sich vollständig; unter den Prodnkten dieser Zersetzung bilden sich brennbare Gase, wahrscheinlich Gemeng von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, und es setzt sich Kohle ab. — Die ätherischen Oele lösen sich etwas weniges in Wasser auf; die ganz konzentrirte Lösung ist nicht selten trüb, indem noch ein Theil des Oeles sich in dem Wasser suspendirt hält. Die Flüssigkeit besitzt in geringerem Grade den Geruch und Geschmak des ätherischen Oeles selbst und zersetzt sich durch längeres Aufbewahren wie das Oel an der Luft. Die Zersetzung mancher aromatischer Wasser rührt indessen bisweilen auch von Beimengung fremder organischer Substanzen her. In Alkohol und Aether sind die ätherischen Oele sehr leicht, fast in jedem Verhältniſs löslich. Durch Zusatz von Wasser wird die Lösung milchig, indem sich das Oel wieder ausscheidet und zum Theil in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. — Die konzentrirte Sal-

petersäure wirkt unter Abtretung von Sauerstoff mit Heftigkeit zersetzend auf die ätherischen Oele ein, so dafs sich diese dabei manchmal, besonders wenn die Salpetersäure mit etwas Schwefelsäure gemischt wurde, rasch und lebhaft entflammen. Durch konzentrirte Schwefelsäure werden die ätherischen Oele unter Bildung von schwefliger Säure verkohlt. Auch die Salzsäure wirkt, wie es scheint, zerlegend auf die ätherischen Oele; es erzeugt sich eine braune dikliche, nicht näher untersuchte Flüssigkeit oder eine krystallinische Substanz, der künstliche Campher, von welchem beim Terpenthinöl etwas näher die Rede sein wird. — Fast alle ätherischen Oele sind nicht fähig, mit den Alkalien chemische Verbindungen einzugehen.

Ihre Bestandtheile sind im Allgemeinen sehr viel Kohlenstoff, wenig Sauerstoff und grofser Ueberschufs von Wasserstoff. Einige wenige, welche schon S. 243 angeführt wurden, enthalten blofs zwei Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff.

Anwendung. — Die ätherischen Oele finden eine häufige Anwendung in der Medizin, meistens als sehr kräftige Reizmittel des Nervensystems, theils im isolirten Zustande, theils in vielen Arzneimitteln, deren Hauptbestandtheile sie bilden.

Eine hier schon im Allgemeinen erwähnenswerthe Varietät des ätherischen Oels sind die brenzligen Oele (*Olea empyreumatica*). Diese Oele erzeugen sich bei der Zersetzung organischer Stoffe in der Wärme. Man erhält sie durch trokne Destillation der organischen Substanzen, wobei sie sich unter den flüssigen Produkten in der Vorlage sammeln. Um das brenzlige Oel von der mit übergegangenen Säure und dem Brenzharz zu reinigen, wird es zuerst mechanisch von der Flüssigkeit getrennt und hierauf unter Zusatz von Kalk neuerdings destillirt. Die Säure und das Harz bleiben an den Kalk gebunden zurük, das Oel geht in die Vorlage über. Wenn die organische Substanz, welche das brenzlige Oel lieferte, stikstoffhaltig war, so enthält

das Oel auch nach dieser Rectification noch Ammoniak, und nicht selten sind ihm, mag es aus stikstoffhaltigen oder aus stikstofffreien Substanzen gewonnen worden sein, noch einige fremde organische Körper beigemengt. — Das brenzlige Oel hat alle wesentlichen Charactere des ätherischen Oels überhaupt; es unterscheidet sich von den übrigen flüchtigen Oelen besonders nur durch einen widerlichen Geruch und durch die Art seiner Bildung. Einige brenzlige Oele ziehen auffallend rasch Sauerstoff aus der Luft an, färben sich dadurch dunkelbraun und werden verharzt.

Arzneimittel, deren Haupthestandtheil ätherisches Oel ist.

1) Als Reizmittel des Nervensystems wirkende ätherische Oele.

Amomi, Semina. (*Myrtus Pimenta.*) — Nach der Analyse von Bonastre enthalten die Schalen der Pimentkörner: ätherisches Oel 10,0; scharfes grünes Oel (wahrscheinlich fettes Oel mit Blattgrün) 8,0; gemeines Harz 1,2; eine weifse, flokige, harzartige Substanz 0,9: eisenbläuenden Gerbstoff 11,4; oxydirten Gerbstoff; Gummi; flüssigen Zuker; Spuren von Stärkmehl; Holzfaser; Aepfelsäure; Gallussäure und Salze. — Der Kern dieser Früchte enthielt: ätherisches Oel 5,0; grünes Oel 2,5; eine weifse, flokige, harzartige Substanz 1,2; eisenbläuenden Gerbstoff 39,8; oxydirten Gerbstoff; Gummi; flüssigen Zuker; Spuren von Stärkmehl; Holzfaser; Aepfelsäure; Gallussäure; eine nicht näher untersuchte braune flokige Materie und Salze. (Journ. de Pharm. XI. 180.) — Das ätherische Oel des Piments ist farblos oder lichtgelb, von spez. Gew. 1,061 nach Bonastre, also spez. schwerer als Wasser, von dem stärksten Piment-Geruch und scharfem, brennendem Geschmak. Es hat nach Bonastre (Journ. de Pharm. XIII. 464.) das Eigenthümliche, dafs es mit den Salzbasen, zumal den Alkalien, chemische Verbindungen eingehen kann. Seine übrigen Charactere sind die der ätherischen Oele überhaupt.

Angelicae, Radix. (*Angelica Archangelica.*) — Die Zusammensetzung dieser Wurzel ist nach Bucholz und Brandes folgende: ätherisches Oel 0,7; scharfes Weichharz 6,02; gemeiner Bitterstoff 26,4; Gummi; gemeines Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Trommsd. n. Journ. I. 2. 138.) — S. ferner: John, chem. Schrft. IV. 121.

Anisi, Semina. (Pimpinella Anisum.) — Brandes und Reimann fanden in dem Anis folgende Bestandtheile: ätherisches Oel 3,0; fettes Oel 3,38; in Aether unlösliches Harz, ungefähr 0,58; flüssigen Zuker; Gummi; sog. Extractivstoff; eine stikstoffhaltige Substanz; Holzfaser; zwei durch Kali ausgezogene, nicht genau bestimmte Stoffe; freie Aepfelsäure und Salze. (Buchn. Repert. XXIV. 337.) — Das ätherische Anisöl ist hellgelb, von starkem Anisgeruch, süfslich-aromatischem Geschmak und spez. Gew. 0,991 bei 17,5° nach Tremlich. Es enthält nach Saussure 75 ätherisches Oel und 25 Campher; wegen diesem beträchtlichen Campher-Gehalt gesteht es schon mehrere Grade über 0° zu einer krystallinischen Masse. *)

Anisi stellati, Semina. (Illicium anisatum.) — Meissner analysirte sowohl die Samenkapseln als die Samen des Sternanis. Die Samenkapseln enthielten in 500 Theilen: ätherisches Oel 26,5; grünes fettes Oel 24,0; Benzoesäure 1,0; in Aether unlösliches Harz 53,5; Gerbstoff (eisengrünenden); sog. Extractivstoff; Gummi; Stärkmehl; Holzfaser; freie Aepfelsänre und Salze. — In 500 Theilen der Samen fand Meissner: ätherisches Oel 9,0; fettes Oel 89,5; talgartiges Fett 8,0; in Aether unlösliches Harz 13,0; gemeinen Bitterstoff; sog. Extractivstoff; Gummi; Stärkmehl; Holzfaser; Aepfelsäure und Salze, worunter kleesaurer Kalk. — Die Asche des Sternanis enthielt Spuren von Kupferoxyd. (Taschenb. f. Scheidekst. 1818. 1. u. 1819. 1.) — Das ätherische Oel ist frisch bereitet wasserhell, wird aber bald gelb.

Asa foetida. Gummi Asae foetidae. (Ferula Asa foetida. Kaempfer.) — Nach der Analyse von Brandes hat dieses Gummi-Harz folgende Zusammensetzung: ätherisches Oel 4,6; gemeines Harz 47,25; in Aether unlösliches Harz 1,6; Gummi 19,4; Pflanzenschleim 6,4; sog. Extractivstoff 1,0; Salze und Unreinigkeiten. (Buchn. Repert. VII. 120.) — S. ferner; Trommsdorff, dessen Journ. I. 2. 137. u. Pelletier, Bullet. de Pharm. III. 556. — Dem ätherischen Oel verdankt der Stinkasand ausschliefslich seine Heilkräfte, defswegen habe ich ihn hieher und nicht zu den Harzen gestellt. Dieses ätherische Oel ist fast wasserhell, wird aber durch Einwirkung der Luft gelblich, von höchst widerlichem Asand-Geruch und Anfangs mildem, dann bitterlich kratzendem Geschmak. — Nach Zeise enthält dieses Oel ziemlich viel Schwefel (oder Hydrothionsäure);

*) Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, führe ich bei den einzelnen ätherischen Oelen nur ihre eigenthümlichen Charactere an. Die nicht besonders erwähnten Eigenschaften sind die der ätherischen Oele überhaupt.

es entwickelt nemlich beim Verbrennen schweflige Säure und bildet beim Erhitzen mit metallischem Kalium Schwefelkalium. (SCHWEIGG. Journ. XLVI. 324.)

Aurantiorum, Flores, Cortices et Folia. (*Citrus Aurantium.*) — Es ist noch keine genau durchgeführte Analyse dieser Pflanzentheile angestellt worden, weil ihre medizinisch wirksamen Stoffe längst bekannt sind. Die Pomeranzen-Blüthen (*Flores Naphae* in den Offizinen genannt) liefern durch Destillation mit Wasser die *Aqua florum Aurantiorum s. Naphae* und im Grofsen ein ätherisches Oel, *Oleum s. Essentia Neroli* des Handels. Trotz ihres starken Geruchs enthalten diese Blumen doch nur sehr wenig ätherisches Oel. Ein Centner frischer Pomeranzen-Blüthen soll nur gegen eine halbe Unze Neroli-Oel liefern und nach andern Angaben erhält man selbst aus 600 Pfunden frischer Blumen kaum eine Unze Oel. — Das Neroli-Oel ist im reinen Zustande nach BONASTRE farblos, wie es aber im Handel vorkömmt röthlichgelb, dünnflüssig, von äufserst angenehmem Geruch, feurigem Geschmak und spez. Gew. 0,908. — BONASTRE und PLISSON erhielten aus diesem ätherischen Oel ein krystallinisches, nicht verseifbares Fett, das sich in den meisten Eigenschaften dem Myricin nähert, sich aber davon besonders durch leichtere Schmelzbarkeit und viel leichtere Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheidet. PLISSON gab diesem Körper den Namen Aurad, von den Anfangsbuchstaben der Wörter *Aurantium* und *Adeps*. (Journ. de Pharm. XIV. 497 u. XV. 152.) — Weitere Untersuchungen müssen lehren, ob dieser Stoff wirklich als eigenthümlich in das System aufgenommen werden darf. — Die Pomeranzen-Schalen (*Cortices Aurantiorum*) enthalten ebenfalls als Hauptbestandtheil ätherisches Oel, dann gemeinen Bitterstoff, welcher die tonische Wirkung dieses Arzneimittels hervorbringt. Das ätherische Oel ist dünnflüssiger als das Neroli-Oel und etwas leichter. Sein spez. Gew. beträgt nach LEWIS 0,888. — Die Pomeranzen-Blätter scheinen als wirksame Bestandtheile ebenfalls ätherisches Oel, in geringer Menge, und gemeinen Bitterstoff zu enthalten. Gerbstoff enthalten sie nicht, denn ihr Aufgufs wird von Eisenoxyd-Salzen nur braun gefärbt. — (Ueber die unreifen Pomeranzen s. S. 721.)

Balsamum Copaivae. (*Copaifera officinalis.*) — Dieser sog. natürliche Balsam ist hellgelb, sehr dikflüssig, von eigenthümlich aromatischem Geruch und scharfem, feurigem Geschmak. Sein spez. Gew. beträgt 0,966 nach STOLTZE. Bei der Destillation mit Wasser liefert er ätherisches Oel. Er löst sich leicht und vollständig sowohl in Alkohol als in Aether. Wasser entzieht ihm nur

einen Theil des ätherischen Oels. Seine Bestandtheile sind nach STOLTZE: ätherisches Oel 38,00; gelbes gemeines Harz 52,75; braunes in Alkohol schwer lösliches Weichharz 1,66; eine in Wasser lösliche, Lakmus röthende, nicht näher bestimmte Substanz; endlich Wasser. (Berl. Jahrb. d. Pharm. XXVII. 2. 179.) — Nach einer Analyse von GERBER hat der Copaiva-Balsam folgende Zusammensetzung: ätherisches Oel 41,00; gelbes gemeines Harz 51,38; braunes, in kaltem Steinöl unlösliches Harz 2,18; Wasser und Verlust 5,44. (BRANDES, Archiv. XXX. 147.) — DURAND fand in dem ächten Balsam ferner ein nicht näher untersuchtes Fett, kleine Mengen einer freien Säure, vielleicht Essigsäure, einen nicht genauer bezeichneten süfslichen Stoff und Spuren von Chlor-Calcium. (Mag. f. Pharm. XXXI. 237.) — Das durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel des Copaiva-Balsams ist wasserhell, dünnflüssig, von dem stärksten Copaiva-Geruch und scharfem, brennendem Geschmak. Durch Einleiten von salzsaurem Gas bildet es nach GERBER analog dem Terpenthinöl eine krystallinische Masse, künstlichen Campher. In starker Kälte scheiden sich aus diesem Oele Krystalle, wie es scheint von Campher, aus. — (Ueber eine besondere Methode dieses Oel zu erhalten s. ADER, Journ. de Pharm. XV. 95. u. Magaz. f. Pharm. XXVI. 51.) — Das Harz des Copaiva-Balsams wird nach STOLTZE rein erhalten durch wiederholte Destillation des Balsams mit Wasser, Auflösen des im Gefäfse zurükgebliebenen Harzes in Alkohol, Hinstellen der alkoholischen Lösung, damit sich das braune Weichharz abscheide, Eindampfen der Flüssigkeit, gegen das Ende unter Zusatz von Wasser, endlich Troknen des Harzes bei sehr gelinder Wärme. Gewöhnlich begnügt man sich dieses Harz geradezu aus dem Rükstand der Destillation des Copaiva-Oeles durch Eindampfen desselben und Troknen des abgeschiedenen Harzes zu bereiten. — Das reine Copaiva-Harz ist hellgelb, glänzend, leicht löslich in Kali, Natron und Ammoniak. Mit Bittererde verbindet sich seine alkoholische Lösung leicht zu einer festen, harten Harzseife. Daher hat auch der Copaiva-Balsam die Eigenschaft, mit Bittererde eine harte Masse zu bilden. — Im übrigen zeigt dieses Harz alle Charactere des gemeinen Harzes. — SCHWEIZER erhielt durch starkes Erkälten einer Lösung des Copaiva-Harzes in Kali, Natron oder Ammoniak ein nach dem Auswaschen mit Wasser alkalifreies, in weifsen glänzenden Nadeln krystallisirtes Harz, von dem nicht ausgemittelt ist, ob es das gewöhnliche oder ein davon verschiedenes Harz sei. (POGGEND. Ann. XXI. 172.) — Der Copaiva-Balsam kömmt öfters im Handel mit fettem Oel ver-

fälscht vor, besonders mit Ricinusöl, welches sich wie der ächte Balsam leicht in Alkohol auflöst. Zur Entdekung dieses Betruges sind verschiedene Prüfungen vorgeschlagen worden, von welchen ich folgende als die zwekmäfsigste hier erwähne: Man vermischt den Copaiva-Balsam mit ⅛ seines Gewichtes, oder etwas mehr, doch nicht über ¼, Aetzammoniak von spez. Gew. 0,96, oder mit ⅓ Aetzkalilauge, die aus 1 Theil Kali und 2 Theilen destillirtem Wasser bereitet wurde. Wenn er rein ist, löst er sich klar auf; bei Gehalt an fettem Oel bleibt die Flüssigkeit trüb. Löst man die vorige Mischung in 75 procentigem Weingeist, so scheiden sich, wenn der Balsam verfälscht war, nach einigen Stunden weifse Floken ab. — Andere fette Oele, als das Ricinusöl, können auch schon dadurch erkannt werden, dafs sich der Balsam nicht vollständig in 8—10 Theilen kaltem konzentrirtem Alkohol löst. — Ist der Copaiva-Balsam mit Terpenthin verfälscht, so entwikelt er beim Erhitzen, nachdem der gröfste Theil des Copaivaöls verflüchtigt ist, den Geruch des Terpenthinöls.

Balsamum de Mecca. Balsamum gileadense. Opobalsamum. (Amyris gileadensis L.; Balsamodendron gileadense KTH.*)* — Dieser selten im Handel ächt vorkommende und nur noch wenig in der Medizin angewandte Balsam ist hellgelb, ziemlich dikflüssig, von eigenthümlichem aromatischem Geruch und scharfem Geschmak. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Man hat ihn noch nicht näher untersucht, weifs aber, dafs er ätherisches Oel, Harz und keine Benzoesäure enthält. Die Eigenschaft des Mecca-Balsams sich auf Wasser getröpfelt auszubreiten und dann wie ein Häutchen abnehmen zu lassen, ist nach ANTHON kein Zeichen seiner Reinheit, denn auch der mit Terpenthin, Ricinusöl und canadischem Balsam verfälschte besitzt diesen Character. (BUCHN. Repert. XXXVI. 131.)

Balsamum peruvianum. (Myroxylon peruiferum L., Myrospermum peruiferum DECD.*)* — Die gewöhnlich im Handel vorkommende Sorte ist der schwarze Perubalsam *(Balsamum peruvianum s. indicum nigrum)*, welcher durch Auskochen aus den Zweigen des oben genannten Baumes oder nach MARTIUS durch directes Erhitzen derselben, ohne Wasserzusatz, erhalten wird. Er ist dunkelbraun, in dünnen Schichten rothbraun, dikflüssig, von spez. Gew. 1,15, von eigenthümlich aromatischem Geruch und bitterlich scharfem Geschmak. Seine Bestandtheile sind nach STOLTZE: ätherisches Oel 69,0 (?); in Aether unlösliches Harz, wovon ein Theil sich schwerer in Alkohol löste als der andere 23,1; Benzoesäure 6,4; sog. Extractivstoff 0,6; Wasser mit Verlust 0,9. (Berl. Jahrb. d. Pharm.

XXV. 2. 24.) — Das ätherische Oel des Perubalsams zeichnet sich besonders durch seine geringe Flüchtigkeit aus, so dafs man es durch Destillation mit Wasser nur sehr unvollständig von dem Balsam abscheiden kann. Durch Destillation des Balsams für sich bei 300° bis 325° und nachherige Rectification, oder durch Verseifen desselben mit Aetzkali, wobei das Oel auf der Harzseife schwimmt, läfst es sich von den übrigen Bestandtheilen trennen. Dieses ätherische Oel ist nach Lichtenberg farblos, nach Fr. Hoffmann roth, spez. schwerer als Wasser, von dem heftigsten Geruch nach Perubalsam und scharfem, aromatischem Geschmak. Die geringe Flüchtigkeit abgerechnet kömmt es in den übrigen Characteren mit den ätherischen Oelen im Allgemeinen überein. — Stoltze hat aus dem Perubalsam durch Behandlung desselben mit Olivenöl u. s. w. ein Oel erhalten: welches sich in mehreren Characteren von den ätherischen Oelen unterscheidet, und sich zum Theil den fetten Oelen nähert. L. Gmelin vermuthet mit vollem Rechte, dafs dieses Oel nicht rein sei, sondern gemengt mit fettem Oel und Harz. Nicht nur die Eigenschaften dieses Stoffes, sondern auch seine Darstellungsart machen die Gegenwart dieser Beimengungen höchst wahrscheinlich. — Das Harz des Perubalsams zeichnet sich durch nichts Besonderes aus. — Der weifse Perubalsam, welcher durch Einschnitte aus *Myroxylon peruiferum* ausfliessen soll, kömmt nur noch selten im Handel unverfälscht vor, und wird kaum mehr medizinisch angewandt.

Balsamum de Tolu. Balsamum Eustachii. (Myrospermum toluiferum Sprg. nach Richard.) — Dieser Balsam ist im frischen Zustande von dikflüssiger, zäher Consistenz; an der Luft troknet er zu einer festen braungelben Masse ein (*Opobalsamum siccum*). Sein Geruch ist sehr angenehm aromatisch und der Geschmak süfslich gewürzhaft. Er liefert nur wenig ätherisches Oel bei der Destillation mit Wasser und enthält aufser diesem noch Harz und Benzoesäure.

Benzoe. Gummi s. Resina Benzoes. (Styrax Benzoin.) — Nach der Analyse von Stoltze enthalten die weifsen Stücke dieses Harzes: Spuren von ätherischem Oel; gemeines Harz 79,83; in Aether unlösliches Harz 0,25; Benzoesäure 19,80; Wasser mit Verlust 0,12. — Die braunen Stüke enthielten: Spuren von ätherischem Oel; gemeines Harz 8,80; in Aether unlösliches Harz 69,73; Benzoesäure 19,70; sog. Extractivstoff 0,15; Unreinigkeiten 1,45; Wasser mit Verlust 0,17. (Berl. Jahrb. d. Pharm. XXV. 2. 55.) — S. ferner: Bucholz, Trommsd. Journ. XX. 2. u. Unverdorben, Pogg. Ann. XXVII. 179.

Bergamottae, Oleum. (*Citrus Bergamium.*) — Dieses durch Zerreissen und Auspressen der Bergamott-Schalen erhaltene Oel ist hellgelb, dünnflüssig, spez. leichter als Wasser, von eigenthümlich-aromatischem Geruch und bitterlichem Geschmak.

Betulae Folia. (*Betula alba.*) — Grassmann hat eine Analyse der nicht selten als Arzneimittel gebrauchten Birkenblätter vorgenommen. Er fand darin: ätherisches Oel; Wachs; harziges Blattgrün; in Aether unlösliches braunes Harz, wenig; gemeinen Bitterstoff (mit eisengrünendem Gerbstoff); Gummi; Eiweifs; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. — Das ätherische Oel ist im frischen Zustande wasserhell, von sehr angenehmem Geruch nach jungen Birkenblättern, und von zuerst süfslichem, dann feurigem Geschmak. Bei — 10° gesteht es zu einer trüben weichen Masse, ohne Zweifel wegen Gehalt an Wachs oder Fett, wie auch Grassmann angiebt. — Das bei der Destillation später übergegangene Oel war hellgel, dikflüssiger und erstarrte noch leichter. (Buchn. Repert. XXXIII. 337.)

Cajeput, Oleum. (*Melaleuca Leucadendron.*) — Das Cajeputöl ist lichtgrün, selten gelblich, dünnflüssig, von spez. Gew. 0,926, eigenthümlich aromatischem Geruch und scharfem, feurigem Geschmak. — Nach den Versuchen von Leverköhn u. a. erhält man bei der Rectification des käuflichen Cajeputöls zuerst ein wasserhelles ätherisches Oel, dessen spez. Gew. nur 0,897 beträgt, und welches gegen ⅞ des gewöhnlichen Oeles ausmacht; das später übergehende Oel ist grün, von schwächerm Geruch und spez. Gew. 0,92. (Buchn. Repert. XXXIV. 129.) — Man hat einige Zeit geglaubt, dafs das Cajeputöl seine grüne Farbe dem Gehalt einer Kupferoxyd-Verbindung verdanke. Allein die genaueste Untersuchung konnte in ächtem grünem Oele des Handels kein Kupfer nachweisen, und diese Annahme wird auch durch die obigen Beobachtungen von Leverköhn widerlegt. Indessen ist aufser Zweifel, dafs sehr vieles Cajeputöl mit Kupfer verunreinigt oder verfälscht sei. Durch ein blankes Eisenstäbchen, welches sich in kupferhaltigem Oele mit einer rothen Kupferhaut überzieht, oder durch Erhitzen des Oels mit Salpetersäure, Filtriren der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit und Reaction auf Kupfer-Salze läfst sich diese Beimengung leicht erkennen. Auch durch directes Rütteln mit einer Lösung von Cyaneisen-Kalium läfst sich der Kupfergehalt des Cajeputöls auffinden. — (S. auch hierüber: Guibourt, Journ. de Chim. med. VII. 586.)

Calami aromatici, Radix. (*Acorus Calamus.*) — Nach der Analyse von Trommsdorff enthält die frische Kalmus-Wurzel: ätherisches

Oel, ungefähr 0,1; Weichharz 2,3; sog. Extractivstoff (Bitterstoff); Gummi; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Journ. XVIII. 2. 119.) — Schwacke erhielt aus der Rinde des Kalmus ein grünes und aus der Wurzel selbst ein gelbes ätherisches Oel. (Brandes Arch. XXXVIII. 199.)

Canellae albae, Cortex. (*Wintera Canella L., Canella alba* Murray.) — Henry fand in dieser Rinde folgende Bestandtheile: ätherisches Oel; gemeines Harz; braunen extractiven Farbstoff; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. V. 480.) — Nach Petroz und Robinet kömmt auch eine dem Mana-Süfs sehr ähnliche, krystallinische süfse Substanz in der Canellrinde vor, das sog. Canellin. (Journ. de Pharm. VIII. 197.)

Caryophylli aromatici. (*Eugenia Caryophyllata* Willd.; *Caryophyllus aromaticus L.*) — Trommsdorff erhielt aus diesem Arzneimittel: ätherisches Oel 18; geschmakloses gemeines Harz 6; besondern (?) Gerbstoff 13; schwer löslichen Extractivstoff (oxydirten Gerbstoff?); Gummi; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Journ. XVIII. 2. 23.) — Aufser diesen Bestandtheilen findet sich nach Lodibert und Bonastre in den ostindischen Gewürznelken noch viel Campher (Caryophillin); wenig aber in denen von Bourbon und keiner in jenen von Cajenne. (Journ. de Pharm. XI. 101.) — Das ätherische Oel ist, frisch bereitet, dünnflüssig, hellgelb und von spez. Gew. 1,034 nach Lewis. Das käufliche Oel hat gewöhnlich eine braungelbe Farbe und einen schärfern Geschmak als das vollkommen reine. — Das Nelkenöl besitzt die Eigenschaft mit Alkalien chemische Verbindungen zu bilden, analog dem Piment-Oel. — S. ferner über dieses Oel und die Gewürznelken: Brandes, Trommsd. n. Journ. XXI. 1. 37. u. Trommsdorff, dessen n. Journ. XXIII. 1. 50.

Cascarillae, Cortex. (*Croton Cascarilla*; *Croton Eleuteria Sw.*) — Ihre Bestandtheile sind nach Trommsdorff: ätherisches Oel 1,6; braunes Weichharz 15,1; gemeiner Bitterstoff; Gummi; Holzfaser und Salze. — Das ätherische Oel ist verschieden gefärbt, gelb, grün oder blau. (Trommsd. Journ. III. 2. 213.)

Cassiae cinnamomeae, Cortex. (*Laurus Cassia L.; Persea Cassia* Sprg.) — Bucholz fand folgende Bestandtheile in dieser Rinde: ätherisches Oel 0,8; geschmakloses Weichharz 4,0; Gummi; Pflanzenschleim (?); sog. Extractivstoff (eisengrünenden Gerbstoff); Holzfaser und Salze. (Bucholz, Taschenb. 1814. 1.) — Das ätherische Oel der Zimmtkassie ist farblos oder hellgelb, von spez. Gew. 1,035 nach Lewis, von sehr angenehmem Geruch und

äufserst scharfem brennendem Geschmak. Es setzt Campher ab und verwandelt sich an der Luft, nach mehreren Beobachtungen zum Theil in Benzoesäure.

Chamomillae, Flores. (Matricaria Chamomilla.) — Ihre Bestandtheile sind nach FREUDENTHAL: ätherisches Oel 0,25; gelbes Harz; sog. Extractivstoff; Gummi; Holzfaser und Salze, worunter sich Weinstein befinden soll. (Berl. Jahrb. d. Pharm. XXIII. 313.) — Die Menge des ätherischen Oels varirt sehr, jedenfalls aber ist sie nur gering. Dieses Oel zeichnet sich durch eine schöne dunkel indigblaue Farbe aus; durch längeres Aufbewahren färbt es sich bei Luftzutritt schmutzig grün und endlich braun. Es hat eine dikflüssige Consistenz und ist spez. leichter als Wasser.

Cinnamomi, Cortex. (Laurus Cinnamomum.) — VAUQUELIN fand in dem ächten Zimmt von Ceylon: ätherisches Oel, viel mehr als in der Zimmtcassie; scharfes Harz; eisengrünenden Gerbstoff; braunen extractiven Farbstoff; Gummi; Holzfaser und Salze. (BUCHN. Repert. VI. 15.) — Das ätherische Oel kömmt ganz mit jenem der Zimmtcassie überein.

Citri, fructus. (Citrus medica.) — Die Citronen liefern nicht blofs den S. 626 angeführten Citronensaft als Arzneimittel, sondern auch ein aus ihren Schalen ausgeprefstes ätherisches Oel, welches unter dem Namen *Oleum de Cedro* in den Offizinen bekannt ist. Es hat eine dünnflüssige Consistenz, eine hellgelbe Farbe, ein spez. Gew. von 0,856, riecht sehr angenehm eigenthümlich und schmekt aromatisch, doch nicht sehr beifsend. Bei der Destillation mit Wasser liefert es nach SAUSSURE ein farbloses Oel, welches mit salzsaurem Gas eine krystallinische Substanz, künstlichen Campher, bilden kann.

Culilaban, Cortex. (Laurus Culilaban.) — Diese Rinde enthält nach SCHLOSS: ätherisches Oel 1,1; scharfes gemeines Harz; in Aether unlösliches Harz; gemeinen Bitterstoff; Holzfaser und Salze. (TROMMSD. n. Journ. VIII. 2. 106.) — Das ätherische Oel ist spez. schwerer als Wasser.

Cumini, Semina. (Cuminum Cyminum.) — Die Bestandtheile dieser Samen sind nach BLEY: ätherisches Oel 0,236; fettes Oel 7,725; Myricin 0,500; gemeines Harz 13,200; Weichharz 0,200; harziges Blattgrün 7,135; Gerbstoff; sog. Extractivstoff; Gummi; Pflanzenschleim; Eiweifs; Kleber; Holzfaser; Spuren von Essigsäure; Schwefel und Salze. (TROMMSD. n. Journ. XIX. 1. 1)

Galangae Radix. (Alpinia Galanga Sw.; Maranta Galanga L.) — BUCHOLZ fand in dieser Wurzel: ätherisches Oel 0,5; scharfes

Weichharz 4,9; sog. Extractivstoff mit etwas Gerbstoff; Gummi; Pflanzenschleim; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Journ. XXV. 2. 3.) — Das ätherische Oel ist lichtgelb und spez. leichter als Wasser.

Inulae s. Helenii, Radix. (Inula Helenium.) — Die Bestandtheile der Alantwurzel sind nach John: Spuren von ätherischem Oel; Campher 0,3 bis 0,4; Wachs 0,6; scharfes Weichharz 1,7; gemeiner Bitterstoff (mit eisengrünendem Gerbstoff) 36,7; Gummi 4,5; Alant-Stärkmehl 36,7; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Chem. Schrift. IV. 61.)

Iridis s. Ireos florentinae, Radix. (Iris florentina.) — Nach den Versuchen von Vogel enthält die sog. florentinische Veilchenwurzel: Spuren von ätherischem Oel; scharfes (harzhaltiges) fettes Oel; eisengrünenden Gerbstoff mit sog. Extractivstoff; Gummi; gemeines Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Journ. d. Pharm. XXIV. 2. 64.)

Juniperi, Baccae. (Juniperus communis.) — Trommsdorff fand in den Wachholder-Beeren: ätherisches Oel 1,0; gemeines Harz (Blattgrün) 10,0; Wachs 4,0; Traubenzuker 33,8; Gummi; Holzfaser und Salze. (Taschenb. f. Scheidekünstl. 1822. 43.) — Nicolet erhielt ferner aus diesen Früchten eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte, flüchtige, wie es scheint campherartige Substanz. (Journ. de Pharm. XVII. 309.) — Das ätherische Oel ist im frischen Zustande wasserhell und von spez. Gew. 0,911. Hoffmann giebt seine Menge zu $^1/_{42}$ an und Cartheuser zu $^1/_{32}$.

Lauri, Baccae. (Laurus nobilis.) — Dieses Arzneimittel enthält nach Bonastre folgende Bestandtheile: ätherisches Oel 0,8; Campher 1,0; grünes, bitter und scharf schmekendes, Lakmus röthendes und in kaltem Alkohol leicht lösliches fettes Oel 12,8 (ohne Zweifel keine blofs aus den gewöhnlichen Fettarten bestehende Substanz); Wachs 7,1; gemeines Harz; in Alkohol unlösliches Weichharz; flüssigen Zuker; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. X. 30.) — Das ätherische Oel ist schmutzig weifs, von aromatisch bitterm Geschmak; bei 10° erhält es eine weiche Consistenz und in der Kälte erstarrt es vollständig. Diese Eigenschaft verdankt es ohne Zweifel einem Gehalt an Campher oder Fett. — Das fette Lorbeeröl ist, gemengt mit ätherischem Oel, wie es durch Auspressen erhalten wird, für sich offizinell unter dem Namen *Oleum laurinum expressum*. Dieses Oel ist von butterartiger Consistenz, gelblich grüner Farbe, aromatischem Geruch und gewürzhaft bitterm Geschmak. Es löst

sich leicht in kaltem Aether; ist es mit einem andern Fett, z. B. Schweineschmalz, verfälscht, so bildet es nur eine trübe Lösung. Seine Bestandtheile sind: Fett, dessen Zusammensetzung man noch nicht bestimmt ausgemittelt hat, ätherisches Oel und harziges Blattgrün.

Macis. (Die Samendeke, *Arillus*, auf der innern Schale der Muscat-Nüsse, Früchte von *Myristica moschata.*) — Nach der Untersuchung von Henry enthält diese sog. Muscat-Blüthe: ätherisches Oel; rothes fettes Oel; gelbes talgartiges Fett; eine rothbraune, scharf schmekende, zum Theil in Wasser lösliche Substanz; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. X. 281.) — Pfeil erhielt aus 1 Pfund Macis 1 Unze ätherisches Oel, Bley 9 Procente, Neumann $\frac{1}{24}$ und Spielmann nur $\frac{1}{64}$. — Dieses ätherische Oel hat eine dikflüssige Consistenz und ist spez. schwerer als Wasser. Es liefert nach Wiegleb durch langes Aufbewahren Krystalle von Campher.

Mari veri, Herba. (*Teucrium Marum.*) — Nach der Analyse von Bley enthält dieses Arzneimittel: weifses, butterartiges ätherisches Oel, spez. schwerer als Wasser 0,025; gemeines Harz 1,1; in Aether unlösliches Harz 1,2; in Oelen unlösliches Harz 1,25; harziges Blattgrün; eisenbläuenden Gerbstoff; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; eine kleberartige Materie; Holzfaser; Essigsäure; Aepfelsäure; Schwefel und Salze. (Trommsd. n. Journ. XIV. 2. 83.)

Millefolii, Herba et Summitates. (*Achillea Millefolium.*) — Bley fand in den Blumen dieser Pflanze: ätherisches Oel 0,968; gemeines Harz; harziges Blattgrün; eisengrünenden Gerbstoff; Gummi; Eiweifs; Kleber; Holzfaser; Essigsäure; Aepfelsäure; Schwefel und Salze, worunter salpetersaures Kali. (Trommsd. n. Journ. XVII. 1. 46.)

Nux moschata. (*Myristica moschata.*) — Die Bestandtheile der Muscat-Nüsse sind nach Bonastre folgende: ätherisches Oel 6,0; butterartiges fettes Oel 7,6; weifses talgartiges Fett 24,0; Stärkmehl 2,4; Gummi, vielleicht durch das Kochen des Stärkmehls künstlich gebildet, 1,2; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. IX. 281.) — Nach den Versuchen von Bley beträgt die Menge des ätherischen Oels in den Muscat-Nüssen 5,8, und jene des ausgeprefsten fetten Oels 7,8. — Das ätherische Oel, *Oleum Nucistae aethereum*, besteht, wie es durch directe Destillation mit Wasser erhalten wird, aus zwei verschiedenen Oelen, wovon das eine spez. leichter, das andere spez. schwerer als Wasser ist.

Das fette Oel, die Muscat-Butter (*Oleum s. Balsamum Nucistae*), welches durch Auspressen der Nüsse erhalten wird, ist eine gelbe, ziemlich harte, brüchige Masse, die noch ätherisches Oel enthält und daher einen aromatischen Geruch und Geschmack besitzt. Die Bestandtheile des reinen Muscat-Oels sind noch nicht näher bekannt.

Pichurim, Fabae. (*Laurus Pichurim; Ocotea s. Persea Pichurim.*) — Die kleinen offizinellen Bohnen enthalten nach Bonastre: campherhaltiges ätherisches Oel 3,0; butterartiges fettes Oel 10.0; talgartiges Fett 22,0; gemeines Harz 3,0; wenig Gerbstoff; eine braune stikstoffhaltige Substanz; flüssigen Zuker; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; Holzfaser; freie Säure und Salze. (Journ. de Pharm. XI. 1.)

Santonici s. Cinae, Semen. (Scheiben-Blumen, nicht die Samen, von *Artemisia Contra*, *A. santonica*, *glomerata*, *coerulescens* u. a.) — Nach der Analyse von Wackenroder enthält der levantische Wurmsame: ätherisches Oel 0,39; Cerin 0,85; grünes scharfes Weichharz 6,05; gemeinen Bitterstoff (mit eisengrünendem Gerbstoff) ungefähr 20,00; eine andere, bitter schmekende, nicht näher bestimmte Substanz; Gummi; Holzfaser; eine moderartige Materie (oxydirten Gerbstoff?) und Salze. (Kastn. Arch. XI. 78.) — Der barbarische Wurmsame enthielt dieselben Bestandtheile, jedoch mehr ätherisches Oel; nemlich 1,78. — S. ferner: Trommsdorff, im n Journ. d. Pharm. III. 1. 309, dessen Analyse im Wesentlichen mit der neuern von Wackenroder übereinstimmt. — Nach den Beobachtungen von Kahler und Alens, bestätigt von Oberdörffer, scheiden sich aus der eingedampften ätherischen Tinctur des Wurmsamens lichtgelbe, geruch- und geschmaklose Nadeln aus, die sich bei erhöhter Temperatur leicht in dichten, weifsen Dämpfen unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen, schwer löslich in Wasser sind, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und weder saure noch basische Eigenschaften besitzen. Dieser Stoff, das Santonin von Oberdörffer, scheint zu dem Campher zu gehören. (Brandes Arch. XXXIV. 318. und XXXV. 219.)

Salviae, Herba. (*Salvia officinalis.*) — Ihre Bestandtheile sind nach Ilisch: ätherisches Oel; harziges Blattgrün; (eisengrünender) Gerbstoff; Gummi; Kleber; eine stikstoffhaltige Substanz; Holzfaser; freie Aepfelsäure und Salze, worunter salpetersaures Kali. (Trommsd. Journ. XX. 2. 7.) — Das ätherische Oel setzt Campher ab.

Sambuci, Flores. (*Sambucus nigra.*) — Elieson fand diese Blumen auf folgende Weise zusammengesetzt: ätherisches Oel; scharfes Harz; (eisengrünender) Gerbstoff; Gummi; Eiweifs; eine kleber-

artige Substanz; brauner extractiver Farbstoff; Holzfaser und Salze. (Trommsd. n. Journ. IX. 1. 245.) — Das ätherische Oel hat eine weiche, butterartige Consistenz und krystallisirt leicht; es enthält wahrscheinlich viel Campher. — Die Hollunder-Beeren, von welchen der eingedikte Saft, *Roob Sambuci*, offizinell ist, enthalten nach Scheele viel freie Aepfelsäure und wenig Citronensäure; dann Zuker, wie es scheint flüssigen, und extractiven braunschwarzen Farbstoff, der durch Säuren roth und durch Alkalien grün gefärbt wird.

Serpentariae, Radix. (*Aristolochia Serpentaria.*) — Nach der Analyse von Bucholz enthält diese Wurzel: ätherisches Oel 0,5; grünlich gelbes Weichharz 2,85; bitter und scharf schmekenden sog. Seifenstoff (Bitterstoff mit scharfem Harz?); Gummi; Holzfaser und Salze. (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1807. 129.) — Chevallier fand ferner Stärkmehl und Eiweifs (Journ. de Pharm. VI. 565.) und nach Feneulle enthält die Schlangen-Wurzel auch Fett mit einer nicht genauer bestimmten flüchtigen Säure. (Journ. de Chim. med. II. 431.) — S. ferner: Peschier, Trommsd. Taschenb. 1823. 130.

Serpylli, Herba. (*Thymus Serpyllum.*) — Nach Herberger enthält die ganze Pflanze: ätherisches Oel; fettes Oel; harziges Blattgrün; in Alkohol unlösliches Harz; gemeinen Bitterstoff; eisengrünenden Gerbstoff; braunen extractiven Farbstoff; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Buchn. Repert. XXXIV. 22.)

Storax s. Styrax liquida. (*Liquidambar styraciflua.*) — Die Bestandtheile dieses natürlichen Balsams sind nach Bonastre: farbloses ätherisches Oel 7,0; eine weiche, weifse, nicht näher bestimmte Masse, wie es scheint, eine Fettart 11,1; Benzoesäure 1,0; Campher 5,3; Weichharz (Gemeng von gemeinem Harz mit Fett?) 49,0; weifsliches, krystallinisches Harz (Styracin) 24,0; endlich gelber extractiver Farbstoff 2,05. (Journ. de Pharm. XVII. 338.)

Tanaceti, Herba, Flores, Semina. (*Tanacetum vulgare.*) — Nach meiner Untersuchung enthalten die Samen dieser Pflanze: ätherisches Oel 0,31; wenig fettes Oel; gelbbraunes gemeines Harz; Blattgrün; eisengrünenden Gerbstoff; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Holzfaser; freie Aepfelsäure und Salze. — Die frischen Blumen enthalten: ätherisches Oel 0,34; Wachs; gelben harzigen Farbstoff; flüssigen Zuker; eisengrünenden Gerbstoff; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Holzfaser; freie Aepfelsäure und Salze. — In den frischen Blättern finden sich: ätherisches Oel 0,26; harziges Blattgrün;

dann die Bestandtheile der Blumen mit Ausnahme des gelben harzigen Farbstoffs. (Magaz. f. Pharm. VIII. 35.) — S. ferner: Peschier, Trommsd. n. Journ. XIV. 2. 173. — Das ätherische Oel ist hellgelb, von feurigem bitterm Geschmak und spez. Gew. 0,952 bei 20°. Es wird häufig mit Terpenthinöl verfälscht, dessen Gegenwart sich durch den Geruch bei der Verflüchtigung zu erkennen giebt.

Terebinthina. — Der Terpenthin ist ein dikflüssiger lichtgelber natürlicher Balsam, Gemeng von ätherischem Oel und Harz, welcher durch Einschnitte aus der Rinde mehrerer Pinus-Arten ausfliefst. Im Handel kommen folgende Hauptsorten von Terpenthin vor: 1) Gemeiner Terpenthin (*Terebinthina communis*) von der gemeinen Fichte, *Pinus silvestris.* 2) Strafsburger Terpenthin (*Terebinthina argentoratensis*) aus der Rothtanne und Weifstanne, *Pinus Abies* und *picea*; dieser ist weniger trüb, dünnflüssiger und von angenehmerem Geruch als der vorige. 3) Französischer Terpenthin (*Terebinthina gallica*) von *Pinus maritima.* 4) Venetianischer Terpenthin (*Terebinthina veneta*) von den Lerchen-Bäumen, *Pinus Larix.* Diese Sorte ist die beste zum innerlichen Arzneigebrauch; sie ist lichtgelb, klar, dünnflüssiger und angenehmer riechend als der gemeine Terpenthin. — Seltener im Handel vorkommende Terpenthin-Arten sind: der amerikanische Terpenthin von *Pinus Strobus*; der Terpenthin von Boston, von *Pinus australis*; der canadische Balsam von *Pinus balsamea* und *canadensis*; endlich der karpathische Balsam von *Pinus Cembra.* — (Der sog. cyprische Terpenthin, welcher sich nur noch als Seltenheit in den Offizinen findet, ist keine eigentliche Terpenthin-Sorte, da er nicht von einer Pinus-Art kömmt, sondern von *Pistacia Terebinthus.*) — Durch die Anführung der Charactere der beiden Hauptbestandtheile des Terpenthins, des ätherischen Oels und Harzes, werden sich die chemischen Eigenschaften dieses Balsams von selbst ergeben. — Das ätherische Terpenthinöl wird durch Destillation des Terpenthins mit Wasser erhalten. Wie es im Handel vorkömmt, ist es gelblich gefärbt, wenn es aber nochmals destillirt, rectificirt, wurde, ist es wasserhell. Es besitzt eine dünnflüssige Consistenz, einen eigenthümlich widrigen Geruch, einen scharfen beifsenden Geschmak und ein spez. Gew. von 0,872 bei 10° nach Despretz. Sein Siedepunkt liegt nach demselben Beobachter bei 156,8°. Bei sehr starker Kälte, von — 27°, sollen sich Krystalle aus dem Terpenthinöl ausscheiden. Durch eine anhaltende Kälte von — 20° erhielt A. Caillot keine Krystalle aus

dem Terpenthinöl verschiedener Terpenthin-Sorten. — Gegen die Lösungsmittel verhält sich das Terpenthinöl wie die ätherischen Oele überhaupt. Endlich zeichnet es sich noch durch folgendes Verhalten aus. Mit ganz konzentrirter Salpetersäure oder besser mit einem Gemisch von dieser und ½ — 1 Theil konzentrirter Schwefelsäure übergossen entzündet sich dieses Oel sogleich und verbrennt mit äuſserst lebhafter Flamme. Es erfolgt hiebei Zersetzung der Salpetersäure; sie giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Kohlenstoff und Wasserstoff des Oeles ab, wodurch salpetrige Säure und neue nicht näher untersuchte Verbindungen zwischen Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff entstehen, deren Bildung die groſse Hitze und dadurch die Entflammung der Masse zur Folge hat. — Durch Einleiten von salzsaurem Gas in erkältetes Terpenthinöl erzeugt sich eine weiſse krystallinische Masse, welche nach dem Auspressen zwischen Flieſspapier und Abwaschen mit kaltem Wasser, nicht sauer reagirt, einen aromatischen campherähnlichen Geruch, einen stechenden Geschmak besitzt und sich leicht verflüchtigt und sublimirt. Wegen diesen Characteren hat dieser von Kind entdekte Körper die Benennung künstlicher Campher erhalten. — Nach den neuesten Versuchen von Oppermann ist der künstliche Campher eine chemische Verbindung von Salzsäure mit einem besondern ätherischen Oel, welches nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. (Magaz. f. Pharm. XXXIV. 154.) Dieses eigenthümliche Oel ist entweder durch die Wirkung der Salzsäure neu gebildet, oder bloſs, als schon in dem Terpenthinöl präexistirend, in Verbindung mit Salzsäure daraus abgeschieden worden. Ein Theil des Terpenthinöls bleibt bei dem Einleiten von Salzsäure flüssig, und wird braun ohne künstlichen Campher zu erzeugen. — Nach Saussure und Labillardière enthält das Terpenthinöl nur Kohlenstoff und Wasserstoff, nach Oppermann dagegen (Mag. f. Pharm. XXXIV. 154.) auch 3,673 Sauerstoff. — Das Harz des Terpenthins bleibt bei der Destillation des Balsams in der Blase zurük. In diesem Zustande enthält es noch Wasser und ist im Handel unter dem Namen gekochter Terpenthin (*Terebinthina cocta*) bekannt; wird es zur Entfernung des Wassers geschmolzen, so bildet es dann das bekannte Colophonium oder Geigenharz. Das Colophonium ist ein saures in Alkohol und Aether lösliches Harz, welches mit allen Salzbasen chemische Verbindungen bildet, von denen nur jene mit Kali, Natron und Ammoniak in Wasser löslich, die übrigen unlöslich oder sehr schwer löslich sind. Nach den Versuchen von Unverdorben enthält das gewöhn-

liche braune Colophonium des Handels zwei saure Harze; er nennt das eine, welches die Hauptmasse ausmacht, Pininsäure, und das andere, das sich durch die Zersetzung des Colophons beim Schmelzen künstlich erzeugt, Colopholsäure. (POGGEND. Ann. VIII. XI. u. XIV.) — Aufser diesen beiden Stoffen kömmt nach UNVERDORBEN in dem Terpenthin noch ein krystallinisches saures Harz vor, das sich von den beiden vorigen besonders durch die Natur seiner Salze unterscheidet, die Silvinsäure von UNVERDORBEN. Der venetianische Terpenthin enthält nach demselben Chemiker auch ein neutrales gemeines Harz. — A. CAILLOT fand bei der Untersuchung des Terpenthins von *Pinus Abies* und *picea* folgende Bestandtheile, und zwar in dem Terpenthin von *Pinus Abies:* saures gemeines Harz, das er mit BAUP Tannensäure nennt, 46,39 (wahrscheinlich die Pininsäure von UNVERDORBEN); krystallinisches neutrales Harz (Abietin) 10,85; in Alkohol unlösliches Harz 6,20; ätherisches Oel 33,80; endlich wässriges, nicht näher bestimmtes Extract, welches Benzoesäure enthielt. In dem Terpenthin von *Pinus picea:* saures Harz 45,37; neutrales krystallinisches Harz 11,47; in Alkohol unlösliches Harz 7,42; ätherisches Oel 32,00; endlich wässriges, Bernsteinsäure haltendes Extract. (Journ. de Pharm. XVII. 436.) — Die Gegenwart von Benzoesäure in einer dieser Terpenthinsorten und von Bernsteinsäure in der andern ist nicht ohne Interesse. Indessen mufs bemerkt werden, dafs schon früher in altem, durch die atmosphärische Luft verändertem Terpenthinöl Bernsteinsäure gefunden wurde. — Die Quantität des ätherischen Oels in dem venetianischen Terpenthin beträgt nach mehreren Bestimmungen ungefähr $1/6$ bis $1/4$, also bedeutend weniger als CAILLOT im Strafsburger Terpenthin fand. Der venetianische Terpenthin enthält aufser dem gewöhnlichen Oel nach UNVERDORBEN noch ein zweites farbloses ätherisches Oel, welches viel weniger flüchtig ist, und erst bei wiederholter Destillation des Terpenthins in die Vorlage übergeht. — Der aus den Einschnitten in den Fichten (*Pinus silvestris*) ausfliefsende gemeine Terpenthin erhärtet im Winter zu einer festen Harzmasse und kömmt dann unter dem Namen Fichtenharz (*Resina Pini*) in den Offizinen vor. Oefters wird aber auch der an den Tannen (*Pinus Abies* und *picea*) erhärtete Terpenthin unter dem Namen *Resina Pini* in den Apotheken vorräthig gehalten. Wenn dieses Harz vorher geschmolzen, und dadurch von etwas ätherischem Oel befreit und mehr oder weniger gelb gefärbt wurde, so erhält es auch den Namen gelbes und burgundisches Pech. — Endlich sind noch von *Pinus silvestris*

offizinell die jungen Sprossen oder Knospen (*Turiones Pini.*) Sie enthalten als Hauptbestandtheile, wie es scheint, ätherisches Oel und Harz.

Valerianae, Radix. (*Valeriana officinalis.*) — Nach der Analyse von Trommsdorff hat die trokne Baldrian-Wurzel folgende Zusammensetzung: ätherisches Oel (nach Wackenroder 0,81); scharfes, gemeines Harz 6,25; brauner sog. Extractivstoff (Bitterstoff); Gummi; Stärkmehl; Holzfaser; eine freie Säure und Salze. (Trommsd. Journ. XVIII. 1. 3.) — Das ätherische Oel der troknen Wurzel ist hellgelb, jenes der frischen Wurzel manchmal grasgrün nach Leverköhn u. a.; dünnflüssig, von spez. Gew. 0,934; in starker Kälte soll es Krystalle liefern, wahrscheinlich von Campher; mit ½ Salpetersäure gemischt färbt es sich nach Bonastre violett. — Grote erhielt aus dem destillirten Wasser der Baldrian-Wurzel eine tropfbar-flüssige ölartige und flüchtige Säure, welche nur auflösliche, nach Baldrian riechende Salze bildet. Es ist indessen noch nicht aufser Zweifel gesetzt, ob dieser Körper nicht vielleicht eine Verbindung von ätherischem Oel mit Essigsäure sei, eine Meinung, welche Grote selbst für nicht ganz unwahrscheinlich ansieht. (Brandes Archiv, XXXIII. 160. u. XXXVIII. 1.)

Vanilla; Siliqua Vanillae. (*Vanilla aromatica Sw.*; *Epidendron Vanilla L.*) — Die Bestandtheile dieser Fruchtschotten sind nach Bucholz: ein flüchtiges Aroma (wahrscheinlich ätherisches Oel, das aber bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande erhalten wurde); widerlich riechendes, braungelbes fettes Oel 10,8; in Aether unlösliches Weichharz 2,3; gemeiner Bitterstoff; flüssiger Zuker; Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; Stärkmehl; Holzfaser; Benzoesäure und Salze. (Buchn. Repert. II. 254.) — Die Ursache, warum man bisher aus diesem so stark riechenden Arzneimittel kein isolirtes ätherisches Oel erhielt, liegt vielleicht darin, dafs man wegen dem sehr hohen Preise der Vanille keine gehörig grofsen Quantitäten derselben der Destillation unterwarf. Selbst das über Vanille abdestillirte Wasser zeigte bei den Versuchen von Bucholz keinen Vanille-Geruch. Das ätherische Oel ist also entweder so flüchtig, dafs es sich durch die Fugen des Apparates Ausgang verschaffte, oder es wird schon bei der Siedhitze des Wassers zerlegt.

Verbasci, Flores. (*Verbascum Thapsus L.*) — Die Wollblumen, mit den Kelchen gesammelt, enthalten nach Morin: ätherisches Oel; harziges Blattgrün; gelben harzigen Farbstoff; flüssigen Zuker; Eiweifs; Holzfaser; ein saures ölartiges Fett; freie Aepfel-

säure und Phosphorsäure; endlich Salze. (Journ. de Chim. méd. II. 223.)

Violarum, Flores. (*Viola odorata.*) — Die Bestandtheile der Veilchen sind nach Pagenstecher: ein flüchtiges Aroma (ohne Zweifel Spuren von ätherischem Oel); blauer, violetter und rother extractiver Farbstoff; krystallisirbarer Zuker; flüssiger Zuker; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; Aepfelsäure und Salze. (Buchn. Repert. XIV. 220.) — Dafs der wohlriechende Bestandtheil der Veilchen ätherisches Oel sei, wird daraus höchst wahrscheinlich, dafs man von diesen Blumen ein destillirtes aromatisches Wasser von starkem Veilchen-Geruch erhält. Isolirt ist das ätherische Oel noch nicht abgeschieden worden. — Nach Boullay findet sich ferner in den Veilchen eine dem Emetin sehr ähnliche Pflanzenbase, das sog. Violin, und kohlensaures Ammoniak. (Journ. de Pharm. X. 23.)

Winteranus, Cortex. (*Drimys Winteri.*) — N. E. Henry fand in dieser Rinde: ätherisches Oel 1,2; scharfes, gemeines Harz 10,0; braunen extractiven Farbstoff; eisenbläuenden Gerbstoff; Stärkmehl; Holzfaser und Salze, worunter kleesaurer Kalk. (Journ. de Pharm. V. 489.)

Zedoariae, Radix. (*Amomum Zedoaria. Curcuma aromatica.*) — Ihre Bestandtheile sind nach Bucholz: ätherisches Oel 1,42; aromatisch bitteres Weichharz 3,6; Bitterstoff; Gummi; Pflanzenschleim; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Taschenb. 1817. 1.) — S. ferner: Morin, Journ. de Pharm. IX. 257.

Zingiberis, Radix. (*Amomum Zingiber L.; Zingiber officinale Rosc.*) — Die Ingwer-Wurzel enthält nach Bucholz: ätherisches Oel 1,56; aromatisch scharfes Weichharz 3,6; sog. Extractivstoff; Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; Stärkmehl; Holzfaser und Salze. (Taschenb. 1817. 62.) — S. auch Morin: Journ. de Pharm. IX. 253.

A n h a n g.

Nach dieser Aufzählung der näher untersuchten Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil ein reizend wirkendes ätherisches Oel ist, führe ich noch einige Arzneistoffe an, die bisher nicht analysirt wurden, von denen aber doch bekannt ist, dafs sie dieser Abtheilung der ätherisch-öligen Mittel angehören.

Anethi, Semina. (*Anethum graveolens.*) Das ätherische Oel des Dillsamens ist lichtgelb oder fast farblos, von süfslich aromatischem Geschmak und spez. Gew. 0,881 nach Tietzmann. — *Basilici, Herba.* (*Ocymum Basilicum.*) Diese Blätter enthalten aufser ätherischem Oel

nach GEIGER noch eisengrünenden Gerbstoff. — *Cardamomi minoris, Semina.* (*Amomum Cardamomum* L.; *Alpinia Cardamomum* ROXB.) MARTIUS erhielt aus 4 Unzen dieser Samen 76 Grane ätherisches Oel; NEUMANN ungefähr $^1/_{24}$. Dieses Oel ist lichtgelb und spez. leichter als Wasser. Die grofsen und mittlern Cardamomen sind jetzt obsolet. — *Carvi, Semina.* (*Carum Carvi.*) Der Kümmel liefert nach LEWIS beiläufig $^1/_{20}$ ätherisches Oel. — *Chamomillae romanae, Flores.* (*Anthemis nobilis.*) Das ätherische Oel dieser Blumen ist nach DEHNE hellblau und wird durch das Alter grünlich. — *Chenopodii ambrosiodis s. Botryos mexicanae, Herba.* (*Chenopodium ambrosioides.*) MARTINI fand in dieser Pflanze ätherisches Oel und Campher, dann unter den Salzen viel salpetersaures Kali. — *Convallariae s. Liliorum Convallium, Flores.* (*Convallaria majalis.*) Man hat aus den Maiblümchen bis jetzt nur ein aromatisches Wasser, aber noch kein isolirtes ätherisches Oel erhalten. — *Coriandri, Semina.* (*Coriandrum sativum.*) Ein Pfund Koriander soll ungefähr $^1/_2$ Drachme ätherisches Oel liefern. — *Dictamni, Radix.* (*Dictamnus albus.*) Die Hauptbestandtheile dieses Arzneimittels scheinen ätherisches Oel und Bitterstoff zu sein. — *Foeniculi, Semen.* (*Anethum Foeniculum* L., *Foeniculum vulgare* GAERT.) Die Menge des ätherischen Oeles im Fenchel ist verschieden, so dafs man daraus $^1/_{48}$ — $^1/_{24}$, ja nach einigen Angaben selbst noch mehr erhält. Dieses Oel ist farblos oder hellgelb, von spez. Gew. 0,997 und süfslich aromatischem Geschmak; es setzt Campher in weifsen Floken und krystallinischen Blättchen ab. Der Fenchel enthält ferner ungefähr $^1/_8$ fettes Oel von grüner Farbe, wahrscheinlich wegen beigemengtem Blattgrün. — *Hyssopi, Herba.* (*Hyssopus officinalis.*) Nach LEWIS liefern 6 Pfunde des frischen Krautes bis zu einer Unze ätherisches Oel. Aus 2 Pfunden der troknen Pflanze erhielt dagegen NEUMANN nur 2 Drachmen. Das hellgelbe, durch das Alter röthlich werdende Oel hat einen aromatisch scharfen Geschmak. (S. auch: HERBERGER, BUCHN. Repert. XXXIII.) — *Lavandulae s. Spicae, Flores.* (*Lavandula Spica.*) Die Menge des ätherischen Oels beträgt nach LEWIS und BEAUMÉ $^1/_{60}$ — $^1/_{50}$; es ist hellgelb und setzt Campher ab. Das im Handel vorkommende Spiköl wird von einer breitblättrigen Varietät der obigen Pflanze (*Lavandula Spica, latifolia*) im südlichen Europa im Grofsen gewonnen. Es ist häufig mit Terpenthinöl verfälscht, welches sich durch seinen Geruch bei der Verflüchtigung erkennen läfst. — *Levistici, Radix.* (*Ligusticum Levisticum.*) 1 Pfund dieser Wurzel soll ungefähr 1 Drachme ätherisches Oel liefern. — *Majo-*

ranae, Herba. (*Origanum Majorana.*) Beaumé erhielt aus dem frischen Kraute $\frac{1}{160}$ ätherisches Oel, Lewis nur $\frac{1}{364}$; dieses Oel scheidet beim längern Aufbewahren Campher aus. — *Matricariae s. Parthenii, Herba.* (*Pyrethrum Parthenium* Sm.; *Matricaria Parthenium L.*) Nach Dehne erhält man aus dieser Pflanze höchstens $\frac{1}{900}$ ätherisches Oel von blaulicher Farbe. — *Meliloti, Herba et Summitates.* (*Melilotus diffusa* und *palustris Koch.* und *Kit.*) Man weifs von dieser Pflanze blofs, dafs ihr Hauptbestandtheil ätherisches Oel ist, und dafs sie nach Vogel auch Benzoesäure enthält. — *Melissae, Herba.* (*Melissa officinalis.*) Der Gehalt dieses Arzneimittels an ätherischem Oel ist nur sehr unbedeutend, jedoch nach Schulz gröfser, wenn die Pflanze verblüht hat. Das frische Oel ist fast farblos und von citronenartigem Geruch. Aufser dem ätherischen Oel enthält die Melisse noch eisengrünenden Gerbstoff. — *Menthae piperitae, Herba.* (*Mentha piperita.*) Die frischen Blätter liefern ungefähr $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{200}$ ätherisches Oel. Dieses ist fast farblos, mit einem Stich ins grünliche, von spez. Gew. 0,920 und ungemein beifsendem hintennach kühlendem Geschmak; es setzt Campher ab. Auch der Aufgufs der Pfeffer-Münze erhält durch das gelöste ätherische Oel einen feurigen, beifsenden Geschmak. Dieser Aufgufs zeigt ferner die Reaction des eisengrünenden Gerbstoffs. Die ferner offizinelle *Herba Menthae crispae* unterscheidet sich von der *Mentha piperita* im Wesentlichen nur dadurch, dafs ihr ätherisches Oel einen weniger feurigen Geschmak und einen schwächern Geruch besitzt. Auch die zu Bädern, Umschlägen u. s. w. angewandten, in Deutschland wild wachsenden *Mentha*-Arten, z. B. *M. rotundifolia*, *silvestris*, *aquatica*, *arvensis*, *Pulegium*, enthalten als Hauptbestandtheil ätherisches Oel. — *Origani, Herba.* (*Origanum vulgare.*) Spielmann erhielt aus dieser Pflanze $\frac{1}{436}$ ätherisches Oel. Auch die *Herba Origani cretici* enthält ätherisches Oel. In diesen beiden *Origanum*-Arten findet sich ferner eisengrünender Gerbstoff. — *Petroselini, Semina.* (*Apium Petroselinum.*) Bei der Destillation mit Wasser liefert der Petersilien-Same ein dünnflüssiges ätherisches Oel und ein dikliches, butterartiges (Gemeng von Oel und Campher), aus welchem sich Campher in Krystallen abscheidet. — *Rosarum, Flores.* (*Rosa centifolia*, *moschata*, *damascena etc.*) Das Rosenöl kömmt meistens aus dem Orient in den Handel. Es findet sich nur in sehr geringer Menge in den Rosen, so dafs nach Tachenius ein Centner frischer Blumen nur $\frac{1}{2}$ Unze Oel liefern soll. Das Rosenöl ist farblos, wird aber bald hellgelb, riecht äufserst stark nach Rosen, und nur in kleinen Quantitäten, z. B. in einem Zimmer

verbreitet oder in verdünnter Lösung angenehm, schmekt aromatisch süfslich und hat ein spez. Gew. von 0,832 bei 32° nach SAUSSURE. Es setzt viel Campher ab, so dafs es schon über 0° zu einer weichen Masse gesteht; das ächte Oel soll jedoch nach GÖBEL erst einige Grade unter 0° fest werden. — *Rorismarini s. Anthos, Flores. (Rosmarinus officinalis.)* NEUMANN und CARTHEUSER erhielten ungefähr 1/100 ätherisches Oel aus dem Rosmarin. Es ist vollkommen wasserhell, von spez. Gew. 0,933 und setzt nach PROUST 1/10 Campher ab. — *Rutae, Herba. (Ruta graveolens.)* CARTHEUSER erhielt aus der in Gärten angepflanzten Raute 1/320 ätherisches Oel, SPIELMANN nur 1/464. MÄHL erhielt dagegen aus 6 Pfunden des frischen Krautes 2 1/2 Drachme ätherisches Oel. Dieses ist aus der frischen Pflanze gewonnen nach MÄHL grün gefärbt, aus der getrokneten aber gelb. — *Sassafras, Lignum. (Laurus Sassafras.)* Die Quantität des ätherischen Oels in diesem Arzneimittel beträgt nach DEHNE 1/42. Das Oel ist wasserhell und wird später gelb, dann gelbroth; sein spez. Gew. beträgt 1,094; es hat einen sehr brennenden Geschmak. — *Scordii Herba. (Teucrium Scordium.)* Man weifs von dieser Pflanze blofs, dafs sie ätherisches Oel enthält. — *Storax s. Styrax Calamita. (Styrax officinalis.)* Dieses nur noch wenig gebrauchte Arzneimittel enthält als Hauptbestandtheil ätherisches Oel, dann nach NEUMANN auch Benzoesäure. (Ueber den Storax von Bogota s. BONASTRE, Journ. de Pharm. XVI. 88.) — *Tiliae, Flores. (Tilia europea L.)* Bisher ist aus diesen Blumen noch kein isolirtes ätherisches Oel erhalten worden, sondern nur ein ätherisch-öliges aromatisches Wasser. Sie enthalten ferner eisengrünenden Gerbstoff, und nach einigen Versuchen von MARGGRAF Zuker. — *Thymi, Herba. (Thymus vulgaris.)* Das Thymianöl ist im frischen Zustande lichtgelb, gewöhnlich aber röthlich gelb oder braun, und von spez. Gew. 0,902; es setzt Campher ab. Ein Pfund trokner Thymian liefert nach GEIGER 1/2 Drachme von diesem Oel.

2) Scharfe ätherische Oele.

Die ätherischen Oele dieser Abtheilung bringen zunächst eine scharfe Wirkung auf den Speisekanal hervor, d. h. eine Irrittation desselben und in gröfsern Gaben Entzündung mit ihren Folgen. Secundär wirken sie ebenfalls als Reizmittel des Nervensystems.

Allii, Radix. (Allium sativum.) — Die Bestandtheile des Knoblauchs sind nach CADET: scharfes ätherisches Oel; sog. Extractivstoff; Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (GEHL. Journ. f.

Chem., Phys. u. Miner. V. 354.) — Zwanzig Pfunde Knoblauch liefern nach Cadet ½ Unze ätherisches Oel. Dieses Oel ist hellgelb, spez. schwerer als Wasser, sehr flüchtig und von äufserst brennendem Geschmak. Es erregt auch auf der Haut ein Erythem, und enthält Schwefel oder Hydrothionsäure, deren Gegenwart sich nach Cadet durch Bildung von schwefliger Säure bei der Verbrennung und durch das Schwarzfärben von frisch gefälltem Eisenoxydul-Hydrat zu erkennen giebt.

Armoraciae, Radix. (*Cochlearia Armoracia.*) — Gutret fand in dem Meerrettig folgende Bestandtheile: scharfes ätherisches Oel; bitteres Harz; sog. Extractivstoff (Bitterstoff); flüssigen Zuker; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; Holzfaser; freie Essigsäure und Salze. (Crells chem. Ann. 1792. 2. 180.) — Das ätherische Oel, dessen Menge nach Einhof aus 2 Pfunden Meerrettig nur ungefähr 10 Tropfen beträgt, ist hellgelb, spez. schwerer als Wasser, von äufserst scharfem Geschmak und überhaupt scharfer Wirkung auf den Organismus; es fällt essigsaures Blei und salpetersaures Silber braunschwarz als Schwefel-Metalle, und enthält also Schwefel oder Hydrothionsäure. Aus dem milchigen destillirten Wasser des Meerrettigs setzen sich nach Einhof Krystalle, wahrscheinlich von Campher ab.

Cepae, Radix. (*Allium Cepa.*) Die Bestandtheile der Zwiebeln sind nach Fourcroy und Vauquelin: scharfes ätherisches Oel; flüssiger Zuker; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; freie Essigsäure; Phosphorsäure und Salze, worunter citronensaurer Kalk. (Ann. de Chim. LXV. 161.) — Das ätherische Oel, dessen Menge nur sehr unbedeutend ist, unterscheidet sich besonders von jenem des Knoblauchs dadurch, dafs es spez. leichter als Wasser ist. Es enthält wie dieses Schwefel oder Hydrothionsäure.

Cochleariae, Herba. (*Cochlearia officinalis.*) Das frische Löffelkraut enthält nach Gutret: scharfes ätherisches Oel; bitteres Harz; gemeinen Bitterstoff; harziges Blattgrün; Gummi; Stärkmehl; Holzfaser und Salze, worunter schwefelsaures Ammoniak und Salpeter. (Crells chem. Ann. 1792. 2. 173.) — Braconnot fand ferner im eingedikten Safte dieses Krautes flüssigen Zuker und eine braune stikstoffhaltige Substanz. (Journ. de Phys. LXXXIV. 278.) — Auch in diesem Arzneimittel ist die Quantität des ätherischen Oels nach Gutret und Josse nur sehr gering. Das Oel ist hellgelb, äufserst flüchtig, spez. schwerer als Wasser und enthält Schwefel oder Hydrothionsäure. Aus dem konzentrirten destillirten

Wasser erhielt Josse Krystalle, wahrscheinlich von Campher, wie Einhof aus dem aromatischen Wasser des Meerrettigs.

Sabinae, Herba. (*Juniperus Sabina.*) — Nach einer Analyse von Berlisky enthalten diese Blätter ätherisches Oel; harziges Blattgrün; sog. Extractivstoff (Bitterstoff mit eisengrünendem Gerbstoff); Gummi; Holzfaser und Salze. (Trommsd. Journ. VIII. 1. 94.) — Die Quantität des ätherischen Oels ist beträchtlich, so dafs man selbst aus dem troknen Kraute nach Wackenroder 2,5 Procente erhält. Dieses Oel ist wasserhell, von widerlichem Geruch, scharfem Geschmak und spez. Gew. 0,915. Es wirkt innerlich als scharfes Gift, und auch äufserlich als gelindes Aetzmittel.

Sinapeos albae et nigrae, Semen. (*Sinapis alba et nigra.*) — Die Bestandtheile des weifsen Senfs sind nach John: scharfes ätherisches Oel; gelbes fettes Oel; gemeines, nicht scharfes Harz; sog. Extractivstoff; Gummi; Eiweifs; Holzfaser; freie Phosphorsäure und Salze. (Chem. Schrift. IV. 153.) — Der schwarze Senf enthält nach Thibbirgb: scharfes ätherisches Oel; grünlich gelbes fettes Oel; Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. V. 439.) — Das ätherische Oel beider Senfarten ist hellgelb, sehr scharf, spez. schwerer als Wasser und schwefelhaltig. — Henry d. j. und Garot glaubten in dem schwarzen Senf eine eigenthümliche, Schwefel und Stikstoff haltende Säure entdekt zu haben, welche sie Schwefelsenfsäure nannten. Pelouze zeigte aber, dafs dieser Körper Schwefelcyan oder Schwefelblausäure enthalte, eine Verbindung, deren Existenz im Senf auch schon früher Hornemann nachgewiesen hatte. Nach neuern Untersuchungen von Henry und Garot ist nun zwar allerdings ihre Schwefelsenfsäure keine unmittelbare Substanz, dagegen kömmt im Senf eine besondere krystallinische Verbindung von Schwefelcyan mit einem noch nicht näher bestimmten organischen Stoffe, wahrscheinlich ätherischem Oel, vor; sie nennen diesen krystallinischen Körper Sulpho-Sinapisin. (Journ. de Pharm. XVI. 1.) Bis die Versuche von Henry und Garot mit Genauigkeit wiederholt und erweitert sind, läfst sich über die wirkliche Eigenthümlichkeit dieses Körpers und seine Zusammensetzung nichts Sicheres bestimmen. Boutron und Robiquet haben zwar kürzlich eine ausführliche Untersuchung über den Senf geliefert (Journ. de Pharm. XVII. 279.), allein diese giebt noch kein genügendes Resultat über die Natur jenes Stoffes. Bei zwei verschiedenen Bereitungsarten erhielten sie ihn mit verschiedenen Eigenschaften; nach einem eigenthümlichen Verfahren dargestellt, zeigte er keine Röthung der Eisenoxyd-Salze, enthielt

also kein Schwefelcyan; nach einer andern Methode gewonnen, besafs er die von HENRY und GAROT angeführten Charactere. BOUTRON und ROBIQUET suchen ferner durch ihre Arbeit zu beweisen, dafs das ätherische Oel nicht schon gebildet im schwarzen Senf vorkomme, sondern erst durch die Einwirkung des Wassers auf diesen erzeugt werde. Sie behaupten auch, der weifse Senf enthalte kein ätherisches Oel, sondern einen nicht flüchtigen scharfen Stoff, (welchen sie übrigens nicht rein dargestellt haben,) was mit den obigen Versuchen von JOHN in directem Widerspruche steht. — S. ferner: FAURÉ, Journ. de Pharm. XVII. 299.

Die übrigen scharfen, sog. antiscorbutischen Pflanzen aus der Familie der *Cruciatae: Herba Lepidii (Lepidium sativum* und *latifolium), Herba Nasturtii (Sisymbrium Nasturtium L.* und *Cardamine amara), Herba Alliariae, (Erysimum Alliaria)*, die Rettige, *Radices Raphani*, (*Raphanus sativus*) und einige andere jetzt obsolete Tetradynamisten enthalten ebenfalls als Hauptbestandtheile scharfes ätherisches Oel.

A n h a n g.

Ich führe hier noch einige Arzneimittel auf, von deren scharfem Bestandtheil man nur das mit Bestimmtheit weifs, dafs er flüchtiger Natur ist. Ob diese flüchtige Schärfe ein ätherisches Oel sei, ist zweifelhaft; jedenfalls schliefsen sich diese Mittel den scharfen ätherischen Oelen am zwekmäfsigsten an.

Chelidonii majoris, Herba. (*Chelidonium majus.*) — Die Untersuchungen des Schöllkrautes von JOHN, CHEVALLIER und LASSAIGNE, GODEFROY und LEO MEYER haben noch keinen genügenden Aufschlufs über den scharfen Bestandtheil desselben gegeben. Nach JOHN u. a. verliert das frische Schöllkraut seine Schärfe beim Kochen mit Wasser. GODEFROY erhielt bei der Destillation des frischen Krautes und zugleich der Wurzel mit Wasser eine milchige scharfe Flüssigkeit, konnte aber die Natur des überdestillirten Stoffes nicht näher bestimmen. (Journ. de Pharm. X. 635.) Aufser diesem flüchtigen scharfen Bestandtheil enthält das Schöllkraut nach GODEFROY ferner scharfes Harz. L. MEYER fand darin auch sog. narkotischen Extractivstoff, d. h. eine unreine braune, mit Farbstoff u. s. w. gemengte extractartige Masse von narkotischer Wirkung. (Berl. Jahrb. XXIX. 1. 169.) Eine Pflanzen-Base, namentlich Morphin, ist bis jetzt nicht im Schöllkraut gefunden worden, obwohl es derselben natürlichen Familie angehört, wie der das Opium liefernde *Papaver somniferum.* Endlich sind noch

in diesem Kraute die gewöhnlichen indifferenten Bestandtheile der Pflanzen enthalten.

Nicotianae s. Tabaci, Herba. (*Nicotiana Tabacum.*) — Nach der Analyse von Reimann und Posselt enthalten die frischen Tabaksblätter: Nicotin (s. S. 683); Tabaks-Campher (Nicotianin) 0,01; Wachs; harziges Blattgrün; gemeinen Bitterstoff; Gummi; Stärkmehl; Eiweifs; eine kleberartige Substanz; Holzfaser; Aepfelsäure und Salze. (Magaz. f. Pharm. XXIV. u. XXV.) — Die Eigenthümlichkeit des Nicotins als unmittelbarer organischer Körper, namentlich als flüchtige Salzbasis, ist noch problematisch. Jedenfalls zeigt aber die Abscheidung dieses Stoffes, welcher eine narkotisch scharfe Wirkung hervorbringt, und sehr scharf riecht und schmekt, dafs der Hauptbestandtheil des Tabaks nicht der Campher sei, wie man früher glaubte, sondern eine andere flüchtige Substanz, vielleicht ätherisches Oel. Der Tabaks-Campher besitzt nach Reimann und Posselt einen aromatisch bitterlichen, aber nicht scharfen Geschmak.

Tiglii, Grana. (*Croton Tiglium.*) — Der Kern dieser Samen enthält nach Pelletier und Caventou: gelbes fettes Oel, in Verbindung mit einer scharfen flüchtigen Säure, Crotonsäure (Jatrophasäure); Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Journ. de Pharm. IV. 289 u. XI. 10.) Die Eigenthümlichkeit der Crotonsäure ist noch zweifelhaft, aber aus vielen Beobachtungen, besonders von Caventou, geht mit Sicherheit hervor, dafs der scharfe Stoff des *Croton Tiglium* flüchtiger Natur sei. Schon beim Schälen gröfserer Quantitäten dieser Samen verflüchtigt sich eine Substanz, welche so scharf ist, dafs sie eine Entzündung der Haut im ganzen Gesichte, der Schleimhaut der Nase und der Mundhöhle hervorbringen kann; auch beim anhaltenden Kochen des fetten Croton-Oels mit Wasser entwikelt sich ein sehr scharfer Dampf. — Nach Brandes enthalten die Croton-Samen eine krystallinische Pflanzen-Base; diese ist noch so wenig untersucht, dafs sich über ihre wirkliche Existenz nichts Sicheres angeben läfst. (Brandes, Arch. IV. 173.) — Das scharfe fette Oel dieser Körner, welches sich leichter in Alkohol löst, als die meisten übrigen fetten Oele, ist für sich offizinell unter dem Namen *Oleum granorum Tiglii.* Man erhält aus guten Samen, durch Ausziehen derselben mit Alkohol, nach Nimmo 60, nach Caventou aber nur 50 Procente fettes Oel. Nimmo giebt an, dafs dieses Oel seine Schärfe einem scharfen Harze verdanke, eine Behauptung, welche durch die obigen Beobachtungen widerlegt wird.

Urticae minoris et majoris, Herba. (*Urtica urens et dioica.*) — Der scharfe Stoff der Brenn-Nesseln, welche gegen chronische Rheumatismen und Lähmungen zum Peitschen und Bestreichen der Haut medizinisch angewandt werden, ist noch nicht näher bekannt. Man weifs blofs, dafs die Borsten dieser Pflanzen bei der Berührung einen scharfen Saft ausfliefsen lassen, dessen scharfer Stoff flüchtig ist. Eine Analyse der Brenn-Nesseln von SALADIN hat keinen genauern Aufschlufs hierüber gegeben. (Journ. de Chim. med. VI. 492.)

Der scharfe Bestandtheil der narkotisch-scharfen Arzneimittel und vieler nicht offizineller Pflanzen, z. B. der Giftschwämme der Ranunkeln, *Clematis*-Arten, des *Arum maculatum, Sedum acre, Fritillaria imperialis, Narcissus Pseudo-Narcissus, Rhus radicans* und *Toxicodendron, Hippomane Mancinella, Jatropha Curcas* u. s. w. ist bis jetzt noch nicht isolirt abgeschieden worden.

3) Narkotische ätherische Oele.

Es unterliegt nach den bisherigen Untersuchungen keinem Zweifel, dafs einige Pflanzen ihre narkotische Wirkung einem Gehalt an ätherischem Oel verdanken. Nur in den narkotischen Oelen der blausäurehaltigen Pflanzen hat man einen fremden Bestandtheil, Blausäure, gefunden. Die übrigen hieher gehörigen Oele sind, so viel man bis jetzt weifs, unmittelbare Körper, so dafs also ihnen selbst die narkotische Wirkung zugeschrieben werden mufs.

Crocus. Stigmata Croci. (*Crocus sativus.*) — Nach der Analyse von BOUILLON-LAGRANGE und VOGEL enthält der Safran: gelbes, narkotisch wirkendes ätherisches Oel; eine feste, weifse, flüchtige Substanz, sehr wahrscheinlich Campher; Wachs; rothgelben extractiven Farbstoff (Polychroit); Gummi; Eiweifs; Holzfaser und Salze. (Ann. de Chim. LXXX. 188.) — Das ätherische Oel, dessen Menge nach ASCHOFF 1,4 in 100 beträgt, ist spez. schwerer als Wasser, von dem stärksten Safran-Geruch und brennendem Geschmak; es scheidet mit der Zeit die campherartige Substanz ab, welche auch bei der Destillation des Safrans übergeht.

Humuli s. Lupuli, Strobili. (*Humulus Lupulus, foemina.*) — Die Wirksamkeit des Hopfens liegt ganz vorzüglich in dem gelben Staub oder Mehl, welches in den Zapfen dieser Pflanze enthalten ist. Dieses sog. Hopfenmehl hat sehr unzwekmäfsig den Namen Lupulin erhalten; es ist nemlich keine unmittelbare organische Substanz, sondern besteht nach PAYEN, CHEVALLIER und PELLETAN

aus: ätherischem Oel 2,0; Spuren von fettem Oel; gemeinem Harz 50 bis 55; gemeinem Bitterstoff 10; Gummi; Holzfaser; Spuren einer stikstoffhaltigen Substanz; freier Aepfelsäure; Spuren von Schwefel und einigen Salzen, worunter essigsaures Ammoniak. (Journ. de Pharm. VIII. 214. und Journ. de Chim. med. II. 527.) — Ives fand in dem Hopfenstaub auch Wachs, eisengrünenden Gerbstoff und Gallussäure. (Journ. de Phys. LXXXXIII. 155.) — Der ganze Hopfen enthält aufser diesen Substanzen noch die gewöhnlichen indifferenten Bestandtheile der Blätter. — Das ätherische Oel des Hopfens und Hopfenstaubs ist farblos oder lichtgelb, dünnflüssig, sehr flüchtig, von spez. Gew. 0,910, betäubendem Geruch, überhaupt von narkotischer Wirkung auf den Organismus.

Phellandrii s. Foeniculi aquatici, Semen. (*Phellandrium aquaticum L.; Oenanthe Phellandrium Lam.*) — Die Bestandtheile dieses Samens sind nach Berthold: ätherisches Oel 1,5; fettes Oel 5,1; Wachs 2,6; gemeines Harz 4,4; sog. Extractivstoff; Gummi; Holzfaser und Salze. (Dissert. Halae 1818.) — Das ätherische Oel ist hellgelb, spez. leichter als Wasser und von dem eigenthümlichen widerlichen Geruch des Samens. Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs diesem Oele die gelinde narkotische Wirkung des Wasserfenchels zuzuschreiben sei.

Die ätherischen Oele und daher die offizinellen aromatischen Wasser der S. 250—251 angeführten blausäurehaltigen Pflanzen, namentlich der Kirschlorbeer-Blätter und der bittern Mandeln, verdanken ihre narkotische Wirkung dem Blausäure-Gehalt.

Der wirksame Bestandtheil der meisten narkotischen und narkotisch-scharfen Gifte und Arzneimittel ist noch nicht genau bekannt. Aus mehreren Thatsachen wird es wahrscheinlich, dafs dieser narkotische Bestandtheil flüchtiger Natur sei. Die Beobachtungen, welche hiefür sprechen, sind vorzüglich folgende: Die hieher gehörigen Gifte wirken schon durch ihren Geruch betäubend, und einige liefern auch ein narkotisches destillirtes Wasser. Im frischen Zustande ist ihre Wirkung viel kräftiger als im getrokneten; ja manche verlieren durch das Troknen ihre Kräfte fast vollständig. Das Extract dieser Pflanzen bringt nur dann Wirkung auf den Organismus hervor, wenn es aus dem frisch ausgeprefsten Safte durch Eindampfen bei sehr gelinder Wärme bereitet worden ist. Das durch Auskochen der troknen Pflanze und Eindiken dieses Dekokts erhaltene Extract ist wirkungslos. — Die narkotischen und narkotisch-scharfen Arzneimittel, welche einen noch nicht isolirt abgeschiedenen flüchtigen Hauptbestandtheil

zu enthalten scheinen, sind folgende: *Aconiti*, *Herba* (*Aconitum Napellus L.*); *Belladonnae*, *Herba et Radix* (*Atropa Belladonna*); *Cicutae s. Conii*, *Herba* (*Conium maculatum*); *Hyoscyami*, *Herba* (*Hyoscyamus niger*); *Stramonii*, *Herba et Semina* (*Datura Stramonium.*) — Ueber den wirksamen Bestandtheil mancher anderer narkotischer Pflanzen und Arzneimittel, z. B. *Anagallis arvensis*, *Cicuta virosa*, *Lactuca sativa* und *virosa*, *Ledum palustre*, *Poeonia officinalis*, *Rhododendron Chrisanthum*, *Viscum album* ist durchaus noch nichts Näheres bekannt.

Das Mutterkorn, *Secale cornutum s. Clavum secalinum*, welches neben der narkotisch-scharfen noch eine besondere Wirkung zu äufsern scheint, ist von Vauquelin analysirt worden. Er fand darin: röthlich gelbes, widerlich schmekendes Weichharz; eine ölige, süfse Substanz; violetten, in Weingeist unlöslichen Farbstoff; zersetzten Kleber; freie Phosphorsäure und ein Ammoniak-Salz. (Ann. de Chim. et de Phys. III. 337.) — S. ferner: Winkler, Magaz. f. Pharm. XVI. 142. — Wenn man auch nach dieser Untersuchung annehmen kann, dafs der wirksame Bestandtheil in dem widerlich schmekenden Weichharz seinen Sitz habe; so läfst sich doch mit gröfster Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs dieses Harz kein unmittelbarer organischer Körper sei, und dafs es also noch nicht gelungen sei, den giftigen Stoff des Mutterkorns im reinen, isolirten Zustande abzuscheiden.

4) Brenzlige ätherische Oele.

Die Bereitung und die Hauptcharactere derselben sind oben S. 771 angegeben worden.

Asphaltum. Bitumen judaicum. — Der Asphalt ist ein Gemeng von brenzligem Oel, Brenzharz, einer kohligen oder moderartigen Substanz und einigen Salzen. — Das brenzlige Oel, *Oleum Asphalti*, durch trokne Destillation des Asphalts mit Zusatz von Sand bereitet, ist dunkelgelb oder braun, von sehr widerlichem Geruch und liefert durch Rectification ein wasserhelles, weniger widerlich riechendes Oel.

Petroleum. — Das reinste Steinöl kömmt unter dem Namen Berg-Naphta in den Handel. Das persische ist wasserhell, nach Thomson von spez. Gew. 0,753 und kocht bei 160°. Das zu wiederholtenmalen destillirte Steinöl von Amiano siedet nach Saussure schon bei 85,5°. Es riecht nicht sehr widerlich, schmekt schwach aromatisch, und enthält nach Saussure nur Kohlenstoff und Wasserstoff, keinen Sauerstoff. — Das gemeine Steinöl ist hellgelb oder

rothgelb, dünnflüfsig, von sehr unangenehmem Geruch und scharfem brenzligem Geschmak. Durch Rectification wird es wasserhell. Das dunkelbraune oder braunschwarze, dikflüssige, höchst widrig riechende und schmekende Steinöl führt auch im Handel den Namen Bergtheer. (S. ferner: UNVERDORBEN, SCHWEIGG. Journ. LVII. 243.)

Der brenzlige Holzessig (*Acidum pyrolignosum*), ein Gemeng von verdünnter Essigsäure, brenzligem Oel und Brenzharz ist schon bei der Essigsäure S. 599 und 600 kurz angeführt worden.

Jetzt obsolete brenzlige Oele sind: das Bernsteinöl (*Oleum Succini*), das Wachsöl (*Oleum Cerae empyreumaticum*) und das Ziegelöl (*Oleum lateritium s. Philosophorum*), welches letztere ehemals durch trokne Destillation von Baumöl mit Ziegelmehl gewonnen wurde.

Eine interessante, besonders erwähnenswerthe Varietät der Gattung ätherisches Oel bildet der

Campher.

Camphora.

Natürliches Vorkommen. — Der Campher findet sich ziemlich häufig verbreitet in der Natur. In beträchtlicher Menge kömmt er in allen Theilen, besonders im Holze des Campher-Baums, *Laurus Camphora*, vor; ferner findet er sich, wie schon aus der Aufzählung der offizinellen ätherischen Oele hervorgeht, in vielen Pflanzen in Begleitung des ätherischen Oels, aus welchem er sich beim längern Aufbewahren desselben ablagert. Endlich verdient noch besondere Erwähnung das Vorkommen des Camphers in der Wurzel von *Asarum europaeum*, *Inula Helenium*, *Nicotiana Tabacum*, *Anemone Pulsatilla*, *pratensis* und *nemorosa*, endlich in den Tonka-Bohnen (Cumarin.) (Wahrscheinlich gehört auch die flüchtige Schärfe der Ranunkeln und Clematis-Arten zu dem Campher.) — Auch bei der troknen Destillation einiger organischer Stoffe erzeugt sich neben dem brenzligen Oel Campher; so z. B. bei der troknen Destillation des Bernsteins (flüchtiges Bernsteinharz), der Steinkohlen (Naphtalin) und der Birken-Rinde.

Bereitung. — Der allein im isolirten Zustand offizinelle gemeine Campher wird aus der Wurzel und dem

Holze des *Laurus Camphora* im Grofsen erhalten. Zu diesem Zweke wird der Pflanzentheil in eiserne Kessel gebracht, mit Wasser übergossen, auf den Kessel ein irdener, öfters mit Reisstroh ausgeschlagener Helm aufgesetzt und erhitzt. Der Campher verflüchtigt sich und sublimirt sich wieder in dem Helme. Zur Reinigung unterwirft man ihn einer zweiten Sublimation ohne Wasserzusatz. — Aus mehreren Campher haltenden Pflanzen wird dieser, analog der Bereitung der ätherischen Oele, durch Destillation der Pflanze mit Wasser gewonnen. Man erhält ein trübes milchiges Destillat, welches entweder schon mit Floken und Krystallen von Campher gemengt ist, oder aus dem sich der Campher durh ruhiges Hinstellen der Flüssigkeit in der Kälte abscheidet. — Der Campher, welcher in den ätherischen Oelen aufgelöst ist, kann entweder durch starke Erkältung dieser Oele, oder längeres Aufbewahren derselben isolirt erhalten werden. Berzelius hat diesem Campher aus ätherischen Oelen den Namen Stearopten gegeben; Trommsdorff nennt diese Campher-Varietäten Camphoride.

Eigenschaften. — Der Campher hat alle wesentlichen chemischen Charactere eines ätherischen Oels. Sein einziger auffallender Unterschied von den ätherischen Oelen im Allgemeinen besteht darin, dafs der Campher fest und meistens krystallinisch ist, und dafs einige Campher-Varietäten keinen Geruch besitzen. In den übrigen entscheidenden Gattungs-Characteren, der Flüchtigkeit, dem Verhalten gegen die Lösungsmittel und der Zusammensetzung kömmt er mit den ätherischen Oelen überein. — Der gemeine Campher aus *Laurus Camphora* besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und einen bitterlich stechenden und erwärmenden Geschmak. Sein spez. Gew. ist 0,9857 nach Brisson; er schmilzt bei 175° und siedet bei 204° nach Gay-Lussac. Er verdampft jedoch schon weit unter seinem Siedepunkt. Bei Annäherung eines flammenden Körpers verbrennt er mit lebhafter, gewöhnlich stark rufsender Flamme. Der

Campher löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist (Camphergeist, *Spiritus vini camphoratus* der Offizinen) und in Aether. — Beim Kochen mit Salpetersäure liefert er eine eigenthümliche Säure, die Camphersäure. — Seine Bestandtheile sind nach Liebig: 81,763 Kohlenstoff, 8,533 Sauerstoff, 9,702 Wasserstoff. (Poggend. Ann. XX. 45.)

Anwendung. — Man gebraucht nur den gemeinen Campher im isolirten Zustande in der Medizin als kräftiges Reizmittel des Nervensystems. Die übrigen Campher-Varietäten werden nur insofern medizinisch angewandt, als sie in mehreren Arzneimitteln vorkommen.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Campher ist.

Asari, Radix et Folia. (*Asarum europaeum.*) — Nach der neuesten Analyse von Gräger enthält die frische Haselwurzel folgende Bestandtheile: scharfes ätherisches Oel, mit etwas Campher, 0,630; Campher (Asarin) 1,172; gemeines Harz 0,156; sog. Extractivstoff (Bitterstoff); eisengrünenden Gerbstoff; Stärkmehl; Eiweifs; Kleber; Holzfaser und Salze, worunter einige citronensaure und Spuren eines Ammoniak-Salzes. — In den Blättern des *Asarum europaeum* fand Gräger kein ätherisches Oel, aber Campher; dann Blattgrün; Extractivstoff; Gerbstoff; Eiweifs; Holzfaser; freie Citronensäure und Salze. (Dissert. de Asaro europ. Gotting. 1830.) — Nach einer Analyse von Lasaigne und Feneulle enthält die Haselwurz auch sog. Extractivstoff, welcher Brechen erregende Wirkung zeigt. (Journ. de Pharm. VI. 561.) Es würde hiernach ein zweiter und nicht flüchtiger wirksamer Bestandtheil in diesem Arzneimittel vorkommen.

Pulsatillae, Herba. (*Anemone Pulsatilla* und *pratensis.*) — Es ist noch keine Analyse dieser Pflanzen veranstaltet worden; Heyer hat jedoch ihren wirksamen, scharfen Bestandtheil, den Campher, durch Destillation mit Wasser isolirt abgeschieden. Dieser Campher ist im festen Zustande geruchlos, seine Dämpfe aber besitzen einen sehr stechenden Geruch. Der Geschmak ist anhaltend scharf und brennend.

Alkohol.

Weingeist. — *Alkohol. Spiritus vini.*

Gattungs-Charactere: Der Alkohol ist bei der gewöhnlichen Temperatur eine farblose Flüssigkeit von

eigenthümlich aromatischem Geruch und feurigem brennendem Geschmak. Er ist sehr flüchtig, löst sich in Wasser und in Aether, und bildet durch Einwirkung mehrerer Säuren Aether oder Naphta-Arten. Endlich characterisirt sich diese Gattung noch dadurch, dafs der Alkohol immer das Produkt einer eigenthümlichen Zersetzung, der geistigen Gährung, des Zukers ist.

Der Alkohol bildet zugleich die Gattung und die Art. Ich gehe daher jetzt zu seiner Spezial-Geschichte über.

Bereitung. — Man gewinnt diesen Körper, der von Albucasis im 12ten Jahrhundert zuerst im verdünnten Zustande bereitet worden zu sein scheint, und welcher sich nicht schon gebildet in der Natur findet, aus den durch die Gährung erhaltenen geistigen Getränken, am besten aus den Brandtwein-Arten, weil diese am reichsten an Alkohol sind. Um einen vollkommen konzentrirten, sog. absoluten Alkohol, oder wenigstens einen sehr starken Weingeist darzustellen, wählt man den Franz-Brandtwein des Handels. Diese Flüssigkeit enthält aufser Wasser schon sehr viel Alkohol, dann Spuren von einem ätherischen Oel aus dem Wein, endlich ein Paar nicht flüchtige organische Substanzen, namentlich Gerbstoff, aus den Fässern, worin der Brandtwein aufbewahrt wurde. Man destillirt nun den Franz-Brandtwein zu wiederholtenmalen mit 1—2 Theilen frisch ausgeglühtem Chlor-Calcium, bis er die unten anzugebende Konzentration zeigt. Es ist hiebei zu berüksichtigen, dafs in der ersten Periode der Destillation ein stärkerer Alkohol erhalten wird, als später. Wenn sich jedoch der Alkohol seiner vollständigen Konzentration nähert, wenn er bald wasserfrei ist, so siedet er nach Sömmering, Yelin und Duflos etwas schwieriger, als im verdünnteren Zustande. Am Ende der Operation geht daher der absolute Alkohol zuletzt über. — Die Theorie der Weingeist-Bereitung ist sehr einfach und beruht auf der Flüchtigkeit des Alkohols. Dieser Körper verdampft nemlich mit wenig Wasser bei der Erhitzung zuerst; die gröfste Menge des Wassers und die

nicht flüchtigen Stoffe bleiben in der Destillirblase oder Retorte zurük. Von dem ätherischen Oel, welches nicht sehr flüchtig zu sein scheint, verdampft eine so höchst unbedeutende Spur, dafs dessen Gegenwart in dem Alkohol nicht in Betracht kömmt. Es vermindert sich auch bei jeder neuen Destillation. — Handelt es sich darum, nur einen schwachen Weingeist zu gewissen pharmaceutischen Zweken zu gewinnen, so bedient man sich des gemeinen Brandtweins aus Getreide, Kartoffeln, Hefe oder Weintrestern. Man destillirt denselben mit einem Ueberschufs von Aetzkalk und mit Zusatz von Kohlenpulver, oder einem andern der später anzugebenden Mittel, welche zur Entfuslung des Brandtweins empfohlen werden. Schon bei der ersten Destillation erhält man einen Weingeist, der gewöhnlich auf dem Areometer von Baumé 30° zieht, und welcher zu vielen pharmaceutischen Operationen brauchbar ist. Durch wiederholte Destillation dieses verdünnten Weingeists über Chlor-Calcium kann er dann auch in konzentrirten Alkohol umgewandelt werden. — Eine andere, sehr interessante Methode, den Weingeist zu konzentriren, hat Sömmering angegeben. Gereinigte Schweins- oder Rinderblasen, welche aufsen mit Hausenblasen-Lösung überstrichen worden sind, werden mit schwachem Weingeist gefüllt, gut zugebunden und an einen lauwarmen Ort von 20 — 35° C. solange aufgehängt, bis sich ein starker Weingeist-Geruch aus den Blasen entwikelt. Das mit dem Alkohol gemengte Wasser, welches stärker an der Blase adhärirt und sich daher leichter durch die Poren derselben Bahn bricht, verdampft zuerst; es bleibt also ein stärkerer Weingeist zurük, der selbst höchst konzentrirt werden kann, so dafs sich nach dieser Methode absoluter Alkohol gewinnen läfst.

Eigenschaften. — Der Alkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch und brennendem Geschmak. Sein spez. Gew. beträgt im wasserfreien Zustande 0,7925 bei der Temperatur von 18° nach Dumas und Boullay. In diesem Zustande siedet er unter

dem Luftdruk von 28'' nach GAY-LUSSAC bei 78,41° und gefriert nicht bei der gröfsten künstlichen Kälte. MUNKE schliefst durch Berechnung aus der Dichtigkeit des absoluten Alkohols, dafs sein Gefrierpunkt wahrscheinlich bei — 92° C. liegen werde. Das spez. Gew. des Alkohol-Dampfes beträgt nach GAY-LUSSAC 1,6133. — Der Luft ausgesetzt verflüchtigt sich der Alkohol sehr leicht und zieht zugleich Wasser an. Bei Annäherung eines flammenden Körpers verbrennt er bekanntlich an der Luft mit schwach leuchtender blauer Flamme unter Bildung von kohlensaurem Gas und Wasserdampf. Bei der Zersetzung in der Wärme, indem man seine Dämpfe durch eine glühende Porzellan-Röhre leitet, liefert der Weingeist die gewöhnlichen Produkte der Zerlegung stikstofffreier organischer Substanzen, nur mit der Ausnahme, dafs sich hiebei nach SAUSSURE auch reines Wasserstoffgas, mit den übrigen Gasen gemengt, abscheidet, und dafs nur äufserst wenig Kohlensäure erzeugt wird. — Mit Wasser mischt sich der Alkohol in jedem nur denkbaren Verhältnifs und bildet damit den in den Offizinen vorkommenden verdünnten Weingeist. Je nach dem verschiedenen Wasser-Gehalt, dem Konzentrations-Zustande, unterscheidet man diesen Alkohol durch verschiedene Benennungen. Der höchst rectificirte Weingeist, *Spiritus vini rectificatissimus*, der Offizinen soll ein spez. Gew. von 0,845 — 0,835 besitzen und auf dem Alkoholometer von RICHTER oder TRALLES ungefähr 85° bis 90° ziehen, auf dem Areometer von BAUMÉ 34° — 38° und auf jenem von BECK beiläufig 30° — 34°. Der rectificirte Weingeist, *Spiritus vini rectificatus*, hat ein spez. Gew. von ungefähr 0,905 — 0,895, zieht auf dem Alkoholometer 63° — 68°, auf dem Areometer von BAUMÉ 30° — 32° und auf dem von BECK 22° — 24°. Bisweilen unterscheidet man in den Apotheken den sehr konzentrirten Alkohol von 0,826 — 0,810 spez. Gew., oder 40° — 43° BAUMÉ, durch den Namen *Spiritus vini alkoholisatus*. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs die Angabe dieser spez. Gew. und

Areometer-Grade nur approximativ ist, und dafs keine fixe Gränzlinie zwischen rectificirtem und höchst rectificirtem Weingeist besteht. — Der Alkohol wirkt als kräftiges Lösungsmittel auf sehr viele Körper des unorganischen und des organischen Reichs. Das Nähere hierüber ist schon bei den einzelnen Stoffen vorgekommen. Ich bemerke daher über diesen Gegenstand nur noch folgendes: Unter den organischen Substanzen löst der Alkohol vorzugsweise jene auf, welche sehr viel Kohlenstoff und Ueberschufs von Wasserstoff in ihrer Mischung enthalten. Ueber die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Salze in Alkohol lassen sich folgende allgemeine Regeln aufstellen: Alle Salze, welche in Wasser unlöslich oder schwer löslich sind, sind es auch in Alkohol. Die zerfliefslichen Salze lösen sich in Alkohol leicht auf (Ausnahme: kohlensaures Kali); die verwitternden Salze dagegen sind in Alkohol unlöslich. Es versteht sich von selbst, dafs diese Gesetze nur für sehr konzentrirten, nicht aber für verdünnten Weingeist gelten. — Durch die meisten Säuren wird der Alkohol in gelinder Wärme zersetzt und zum Theil in Aether oder Naphta verwandelt. — Nach Graham besitzt der Alkohol die Eigenschaft, mit einigen Chlor-Metallen und Salzen chemische Verbindungen einzugehen, welche eine analoge Zusammensetzung haben, wie die Salze mit Krystallwasser. Er nennt diese Verbindungen Alkoholate. (Pogg. Ann. XV. 150.) — Die Versuche von Graham sind, soviel ich weifs, bisher nicht wiederholt worden.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Dumas und Boullay enthält der wasserfreie Alkohol: 52,37 Kohlenstoff, 34,61 Sauerstoff, 13,31 Wasserstoff. — Das Verhältnifs der einzelnen Elemente des Alkohols ist nach dieser, mit den frühern Analysen von Gay-Lussac und Saussure übereinstimmenden Untersuchung von der Art, dafs wenn man sich vorstellt, aller Sauerstoff sei mit der nöthigen Menge Wasserstoff und der Kohlenstoff mit dem Reste des Wasserstoffs vereinigt, man den Alkohol als zusammengesetzt be-

trachten kann aus 1 Volum Wasserdampf und 1 Volum Kohlenwasserstoff oder sog. ölbildendem Gas. Die Addition der spez. Gewichte des Wasserdampfes und des ölbildenden Gases liefert auch fast genau das von Gay-Lussac durch directen Versuch bestimmte spez. Gew. des Alkohol-Dampfes von 1,613. (0,625 + 0,978 = 1,603.) — Diese Betrachtungsart ist übrigens weiter nichts als ein Mittel, welches eine leichte Uebersicht über das Verhältnifs der Elemente im Alkohol gewähren soll, und sie dient ferner zur Erleichterung der Theorie der Aether-Bildung. Jenes Verhältnifs beweist also nicht, dafs der Alkohol wirklich eine binäre Verbindung von Wasserdampf mit ölbildendem Gase sei; es gelten vielmehr auch für den Alkohol die Seite 555 und 556 angeführten Gesetze der Zusammensetzung organischer Körper im Allgemeinen.

Anwendung. — Der Alkohol gehört zu den kräftigsten Reizmitteln des Nervensystems und wird daher häufig in der Medizin theils für sich, theils in den geistigen Getränken angewandt. In der Pharmacie gebraucht man ihn besonders zur Darstellung des Aethers und der Naphten, dann als Lösungsmittel, vorzüglich zur Bereitung der verschiedenen offizinellen Tincturen (*Tincturae*), welche nichts anderes sind als Lösungen eines oder mehrerer Arzneimittel in Weingeist, bisweilen mit Zusatz von Aether oder Naphta, wo dann die Lösung den Namen ätherische Tinctur (*Tinctura aetherea*) erhält.

Lowitz und Richter, Crells chem. Annal. 1795. 1. 195 u. 2. 211. — Saussure, Gehl. Journ. f. Chem., Phys. u. Miner. IV. 48. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. XCV. 311. — Dumas und Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. 297.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil Alkohol ist. (Geistige Getränke.)

Die offizinellen geistigen Getränke zerfallen auch in chemischer und medizinischer Rüksicht nach den Benennungen des Handels in drei Abtheilungen: Brandtwein, Wein, Bier. Der Meth aus Honig und der Cyder aus Aepfeln und Birnen werden nicht als Arzneimittel gebraucht.

1) Brandtwein.

Der Brandtwein ist nächst dem reinen Weingeist die an Alkohol reichste im Handel vorkommende Flüssigkeit. Je nachdem er aus diesem oder jenem Material dargestellt wurde, erhält er verschiedene Namen. Ich mufs mich darauf beschränken, die Bereitung dieser Brandtwein-Sorten nur ganz kurz anzugeben, da ihre Gewinnung streng genommen keine pharmaceutische, sondern eine blofs technische Operation ist. — Der **Franz-Brandtwein** oder französische Brandtwein (*Spiritus vini gallicus*) wird im südlichen Frankreich, besonders in der Gegend von *Montpellier*, durch Destillation des Weines gewonnen. Er ist gelb gefärbt von dem Aufbewahren in eichenen Fäfsern, aus denen er Farbstoff und Gerbstoff auszog, (doch kömmt auch bisweilen gelber Franz-Brandtwein vor, der nicht auf Gerbstoff reagirt), sein Geruch ist sehr angenehm, aromatisch, ohne fusligen Beigeruch und sein Geschmak feurig. Der Franz-Brandtwein kömmt immer so konzentrirt im Handel vor, dafs er 30° — 34° auf dem Areometer von Baumé zieht. — Der **gemeine Brandtwein** wird entweder aus Weinhefe, aus Weintrestern, die man in Gährung versetzt, aus Getreide-Arten oder endlich aus Kartoffeln gewonnen. Das Stärkmehl dieser beiden letztern Substanzen wird zuerst durch das Malzen oder die beim Stärkmehl angegebene Methode in Zuker verwandelt, und daraus dann durch die geistige Gährung Alkohol gebildet. Alle diese Brandtwein-Arten erhält man nach vollendeter Gährung durch Destillation. Der gemeine Brandtwein besitzt immer einen geringen Alkohol-Gehalt, so dafs er auf dem Areometer von Baumé nur 20° — 24° zieht. Er hat ferner einen eigenthümlich widrigen Geruch und Geschmak von einem beigemengten ätherischen Oel, dem Fusel-Oel. Zur Entfuslung des Brandtweins sind verschiedenartige Mittel vorgeschlagen worden. Ich erwähne von diesen folgende: Kohlenpulver, von leichter poröser Kohle, z. B. aus Tannen- und Fichtenholz, unter wiederholtem Rütteln einige Tage mit dem Brandtwein in Berührung gelassen. Chlorigsaurer Kalk (Chlor-Kalk), ungefähr 1 Drachme auf 16 Unzen Brandtwein, mit dem Brandtwein angerührt und stehen gelassen, die Flüssigkeit hierauf abgegossen und destillirt. Der Chlorkalk zerstört, wie es scheint, das ätherische Fusel-Oel; wird er im Ueberschufs zugesetzt, so erzeugt sich Salznaphta, welche den Alkohol verunreinigt. Auch durch Abziehen über Olivenöl oder Mandelöl, welche sehr wahrscheinlich das Fusel-Oel auflösen und zurükhalten, soll die Entfuslung, wenigstens bei nicht gar zu übel riechendem Brandt-

wein gelingen. Nach MOLDENHAWER läfst sich die Entfuslung durch ruhiges Hinstellen des Brandtweins mit Alaun bewerkstelligen. (Mag. f. Pharm. XXVII. 259 u. XXXI. 222.) HÜNEFELD und MEURER fanden, dafs der Brandtwein auch durch mangansaures Kali (mineralisches Chamäleon) entfuselt werden könne; doch erklärt ERDMANN dieses Verfahren nicht für besonders empfehlenswerth. (ERDM. Journ. f. techn. Chem. XI. 327.) — Weniger in der Medizin und Pharmacie angewandte Brandtwein-Arten sind: der Rum oder Taffia, aus Zukersyrup; der Arak, aus dem gegohrnen Safte der Cocos-Palme (*Cocos nucifera*), dem Palmwein oder Toddy, durch Destillation desselben. Oefters wird der Palmsaft zur Arak-Bereitung noch mit Zukersyrup und Reifs in Gährung versetzt; das Kirschenwasser, in den Schwarzwalds-Thälern durch Gährung und Destillation aus den dort angepflanzten kleinen süfsen schwarzen Waldkirschen (*Cerasus silvestris* SER.) gewonnen; es verdankt seinen eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmak einem besondern ätherischen Oel und einem geringen Gehalt an Blausäure.

2) Wein.

Die Bestandtheile des Weins sind im Allgemeinen folgende: Alkohol, in sehr abweichenden Quantitäten; gelber Farbstoff, oder in den rothen Weinen blauer Farbstoff, der durch die freie Säure geröthet wurde; eisenbläuender Gerbstoff, besonders in den rothen Weinen; Traubenzuker; Gummi; gemeiner Bitterstoff; Hefe; freie Kohlensäure (in grofser Menge in den schäumenden Weinen, z. B. dem Champagner); freie Essigsäure; Aepfelsäure; Weinsteinsäure; saures weinsteinsaures Kali (Weinstein); weinsteinsaurer Kalk; schwefelsaures Kali; schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk; Chlor-Kalium; endlich Wasser. — Aufser diesen durch die Analyse nachgewiesenen Bestandtheilen enthält der Wein noch eine flüchtige aromatische Substanz, welcher er seinen eigenthümlichen, von jenem des reinen Weingeists verschiedenen Geruch und Geschmak verdankt, und die sehr wahrscheinlich ein ätherisches Oel ist. Man hat dieses Aroma des Weins bis jetzt noch nicht im isolirten Zustands darstellen können. — Zum medizinischen Gebrauche werden drei Hauptarten von Weinen unterschieden: der süfse, ausländische Wein; der säuerliche und der zusammenziehende rothe Wein. — Der süfse Wein aus dem südlichen Europa, vom Cap u. s. w., enthält aufser sehr viel Traubenzuker zugleich beträchtliche Quantitäten von Alkohol, welcher nach BRANDE in Maafstheilen von 15 bis zu 25 Procenten steigt. Er bildet also

die geistigste Weinsorte. — Der sog. säuerliche Wein, wohin mehrere weiſse französische Weine, der Rheinwein und die bessern weiſsen Weine des südlichen Deutschlands gehören, unterscheidet sich von den süſsen medizinischen Weinen durch einen geringern Gehalt an Zuker und besonders durch einen schwächern Alkohol-Gehalt. Die Menge des absoluten Alkohols in verschiedenen guten Weinsorten vom Jahr 1822 aus Rheinbaiern betrug nach Geiger im Mitteldurchschnitt 10 — 12,6 Procente. — Der rothe oder adstringirende Wein ist besonders reich an eisenbläuendem Gerbstoff, welchem er seinen herben, zusammenziehenden Geschmak und seine medizinische Wirkung auf die Verdauungs-Organe verdankt. — Von der Prüfung des Weins und seinen Verfälschungen wird in der gerichtlichen Chemie die Rede sein.

3) Bier.

Ich muſs des Raumes wegen die Bereitung des Bieres, als eine technische Operation, übergehen und mich auf die Angabe seiner Bestandtheile beschränken. Die neueste Analyse dieses Getränkes lieferte Wackenroder. Er fand in dem Lichtenheiner Bier 3,168 Procente Alkohol nach Gewichtstheilen und in dem Jenaer Doppel-Bier 2,08 Procente. Die übrigen Bestandtheile waren auſser ungefähr 90 — 92 Procenten Wasser: Eiweiſs; verändertes Stärkmehl; brauner extractiver Farbstoff und gemeiner Bitterstoff; eine fettige Substanz; Aepfelsäure; freie Essigsäure und Kohlensäure; Spuren von Schwefel-Wasserstoff und mehrere Salze. (Kastners Arch. f. Chem. u. Meteorlg. I. 356.) — Der Alkohol-Gehalt des stärksten englischen Ale-Biers beträgt nach Brande 8,88 Procente nach Gewichten. — Von der Verfälschung des Bieres wird ebenfalls im zweiten Bande gesprochen werden.

Theorie der geistigen Gährung.

Nachdem wir die Bestandtheile der offizinellen geistigen Getränke kennen gelernt haben, will ich noch eine Erklärung über ihre Bildung durch den Gährungsprozeſs geben. Die plausibelste Theorie über die geistige Gährung haben in den neuesten Zeiten Dumas und Boullay aufgestellt. — Betrachten wir zuerst die Phänomene und Produkte dieser Gährung und hierauf die Erklärung der Bildung dieser Produkte.

Der Zuker ist die Substanz, welche in die geistige oder Weingährung übergeht. Um diesen Prozeſs zu veranlassen,

ist ein Mittel, das die Gährung einleitet und hervorruft, ein Ferment nothwendig. Das zwekmäfsigste Gährungsmittel (Ferment) ist die Hefe. Aufser dieser können aber noch sehr viele andere, besonders stikstoffhaltige organische Substanzen, die Gährung mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit bewirken. Eine zweite Bedingung zur geistigen Gährung ist die Gegenwart von Wasser; der Zuker mufs sich, wenigstens zum gröfsten Theil, in Lösung befinden. Eine gewisse Temperatur, am besten von + 20 bis 30° C., ist ferner zur Hervorbringung dieses Prozesses nöthig. Die atmosphärische Luft trägt nichts zu demselben bei; die geistige Gährung geht mit oder ohne Luftzutritt vor sich. Zur Gährung des Traubensaftes ist jedoch der Zutritt von Luft nothwendig, sehr wahrscheinlich weil erst durch Absorbtion des Sauerstoffs derselben aus einem noch nicht genau bestimmten, dem Pflanzen-Leim ähnlichen Körper des Traubensaftes die zur Einleitung der Gährung nöthige Hefe gebildet wird. Der Zuker wird bei der Weingährung vollständig zersetzt, und die Produkte dieser Zersetzung sind Alkohol und Kohlensäure. Das Ferment erleidet hiebei insofern eine Veränderung, als es seine Eigenschaft die Gährung zu bewirken verliert; worauf aber diese Veränderung beruhe, ist noch nicht ausgemittelt. Es bedarf nur einer kleinen Menge von Hefe, um eine grofse Quantität Zuker in Gährung zu versetzen; 1 ½ Theile, als troken berechnete, Hefe sind nach Thenard für 100 Theile Zuker hinreichend. — Wodurch nun das Ferment die Kraft erhalte, die Umwandlung des Zukers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken, ist bis jetzt nicht befriedigend ausgemittelt, obwohl mehrere Hypothesen hierüber aufgestellt wurden. Wohl aber läfst sich nach der Methode von Dumas und Boullay erklären, wie aus den Elementen des Zukers durch eine andere Verbindungsweise derselben der Alkohol und die Kohlensäure entstehen können. Der gemeine Zuker enthält im vollkommen troknen Zustande: 6 Volume Kohlenstoff (Dampf), 2 ½ Volum Sauerstoff und 5 Volume Wasserstoff. Aus

dem Verhältnifs dieser Elemente läfst sich nun genau die Zusammensetzug des Aethers und der Kohlensäure bilden. Der Schwefel-Aether enthält nemlich: 4 Volume Kohlenstoff; ½ Volum Sauerstoff und 5 Volume Wasserstoff. Rechnet man diese Quantitäten von den angeführten Mengen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff im Zuker ab, so bleiben noch 2 Volume Kohlenstoff und 2 Volume Sauerstoff übrig. Diese bilden aber genau die Bestandtheile der Kohlensäure, welche gleiche Volume Kohlenstoff und Sauerstoff enthält. Es kann also der gemeine Zuker, wenn sich seine Elemente auf eine andere Art mit einander vereinigen, in Aether und in Kohlensäure verwandelt werden. Ich will diefs durch die folgende Tabelle noch deutlicher zu machen suchen:

Gemeiner Zuker.	Aether.	Kohlensâure.
6 Vol. Kohlenstoff.	4 Vol. Kohlenstoff.	2 Vol. Kohlenstoff.
2 ½ Vol. Sauerstoff.	½ Vol. Sauerstoff.	2 Vol. Sauerstoff.
5 Vol. Wasserstoff.	5 Vol. Wasserstoff.	

Dumas und Boullay nehmen nun an, der gemeine Zuker zerfalle bei der Weingährung zuerst in Aether und in Kohlensäure. Ist dieser Aether gebildet, so nimmt er im Moment seiner Entstehung aus dem Wasser Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältnifs zur Wasser-Bildung, auf und verwandelt sich dadurch in Alkohol. Wir werden später sehen, dafs sich der Alkohol in seiner Zusammensetzung nur dadurch von dem Aether unterscheidet, dafs er nochsoviel Sauerstoff und Wasserstoff enthält als dieser. Es würde also nach dieser sehr präcisen Theorie ursprünglich Aether entstehen, aber dieser dann sogleich durch den Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers in Alkohol verwandelt werden. — Noch einfacher ist die Theorie der geistigen Gährung des Traubenzukers. Dieser unterscheidet sich in seiner Mischung von dem gemeinen Zuker dadurch, dafs er reicher an Sauerstoff und Wasserstoff ist, so zwar dafs aus seinen Elementen unmittelbar Alkohol und Kohlensäure entstehen können, ohne dafs vorher Aether

gebildet wird. Nach der Analyse von SAUSSURE kann man nemlich den Traubenzuker als zusammengesetzt betrachten aus: 6 Volumen Kohlenstroff, 3 ½ Sauerstoff und 7 Wasserstoff. Er enthält also 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff mehr als der gemeine Zuker. Diese Quantitäten von Sauerstoff und Wasserstoff sind aber gerade hinreichend, um statt Aether direct Alkohol zu erzeugen, ohne dafs es also nöthig wird, dafs noch Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Wasser hinzutrete. Ich gebe wieder eine Uebersicht dieser Verhältnisse der Elemente durch die folgende Tabelle:

Traubenzuker.	Alkohol.	Kohlensäure.
6 Vol. Kohlenstoff.	4 Vol. Kohlenstoff.	2 Vol. Kohlenstoff.
3 ½ Vol. Sauerstoff.	1 ½ Vol. Sauerstoff.	2 Vol. Sauerstoff.
7 Vol. Wasserstoff.	7 Vol. Wasserstoff.	

(DUMAS und BOULLAY, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. 46 u. f.)

A e t h e r.

Schwefeläther. Schwefel-Naphta. — *Aether sulphuricus. Naphta Vitrioli.*

Gattungs-Charactere. — Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch und feurigem Geschmak, sehr flüchtig, löslich in Wasser und in Alkohol. Er bildet sich nur durch die Einwirkung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder des Fluorborons auf den Alkohol. In seiner Zusammensetzung nähert er sich insofern dem Alkohol, als man sich vorstellen kann, der Aether bestehe aus Kohlenwasserstoff und Wasser; er enthält jedoch die Hälfte weniger Wasser als der Alkohol.

Diese Gattung bildet zugleich die Art, daher gehe ich gleich zur genauern Betrachtung des Schwefeläthers über.

Geschichte. — Die Entdekung des Aethers scheint VALERIUS CORDUS im Jahr 1540 gemacht zu haben. FROBENIUS gab 1740 die erste genauere Vorschrift zur Darstellung dieses Körpers, daher er einige Zeit *Aether Frobenii*

genannt wurde. Ueber seine Bestandtheile erhielten wir Untersuchungen besonders von V. Rose, Th. v. Saussure und in den neuesten Zeiten von Dumas und Boullay d. j. — Man trifft den Schwefeläther nicht in der Natur an. Seine Bildung ist schon bei den Gattungs-Characteren erwähnt worden.

Bereitung. — Man gewinnt den Aether immer dadurch, dafs man ein Gemisch von konzentrirtem Alkohol und gemeiner Schwefelsäure bei gelinder Siedhitze der Destillation unterwirft. Die Modificationen dieses allgemeinen Verfahrens bestehen darin, dafs entweder die ganze Mischung auf einmal destillirt wird, oder dafs man zuerst nur einen Theil des Alkohols mit der Schwefelsäure erhitzt, und den andern Theil desselben allmählig während der Operation zusetzt. Wir wollen diese beiden Methoden näher betrachten.

Nach dem ersten Verfahren werden gleiche Gewichtstheile sehr konzentrirter Alkohol von 40° Baumé oder 0,827 spez. Gew. und gemeine, englische Schwefelsäure in einer geräumigen Glasretorte vorsichtig mit einander gemischt. Man legt sogleich eine Vorlage an und beginnt die Destillation, bevor die Mischung, die sich ziemlich stark erhitzt, wieder kalt geworden ist, weil sonst nach Berzelius zuerst blofs Alkohol übergehen würde, bis die Flüssigkeit wieder eine gewisse Temperatur erreicht hat. Die Erhitzung mufs nur so schwach sein, dafs die Mischung beständig ganz gelinde kocht. Um die Kondensation des Aethers, der in die Vorlage übergeht, zu befördern, wird diese durch nafse Tücher oder einen anhaltend darauf fliefsenden Wasserstrahl oder durch Schnee oder Eis erkältet. Wenn die Operation einige Zeit im Gange war, so bemerkt man, dafs sich in der Retorte weifse Dämpfe (von schwefliger Säure) in reichlicher Menge erzeugen. Nun mufs die Destillation unterbrochen werden. Man nimmt jetzt die Vorlage ab, giefst in den Rükstand in der Retorte neuerdings halb soviel Alkohol, als man zuerst genommen hat, legt wieder eine Vorlage an und destillirt abermals bei gelinder Wärme.

Wenn sich zum zweitenmal die Dämpfe der schwefligen Säure zeigen, dann ist die ganze Operation beendigt. Der bei diesen Destillationen erhaltene Aether ist noch nicht rein. Er hat einmal nicht die gehörige Konzentration, dann enthält er etwas Alkohol und schweflige Säure, ferner, wenn die Operation zu lange fortgesetzt wurde, auch ein besonderes ätherisches Oel, das Weinöl. Um diese fremden Stoffe zu entfernen, rüttelt man den Aether mit gleichen bis zwei Volum-Theilen Wasser, in welchem man entweder etwas Aetzkali aufgelöst oder Kalkhydrat umgerührt hat. Der Alkohol bleibt gröfstentheils mit dem Wasser verbunden und die schweflige Säure vereinigt sich mit dem Kali oder Kalk; der Aether aber schwimmt nach einiger Zeit auf der Flüssigkeit und wird dann mechanisch (durch einen Scheidetrichter) von derselben abgesondert. Um ihn endlich vollkommen zu konzentriren und gänzlich von Alkohol und Weinöl zu befreien, destillirt man ihn neuerdings und jetzt über Chlor-Calcium, aber nur soweit, dafs ⅓ der Flüssigkeit übergeht. Hat diese noch nicht das spez. Gew. von 0,715 — 0,713 bei 20°, so wird sie abermals über Chlor-Calcium abgezogen. Zu medizinischen Zweken ist es indessen genügend, wenn der Aether das spez. Gew. von 0,78 besitzt.

Das zweite, von Boullay zuerst angegebene Verfahren der Aether-Bereitung ist nach allen Beobachtungen noch zwekmäfsiger als das vorige, indem die Operation schneller ausgeführt werden kann. Man mischt 2 Theile konzentrirten Alkohol von 0,83 spez. Gew. mit 3 Theilen gemeiner Schwefelsäure in einer Retorte, an deren Tubulus ein Glastrichter befestigt wurde, der mit einem gläsernen Hahn versehen ist; legt eine Vorlage an und destillirt. Wenn eine gewisse Menge Aether, ungefähr ⅓ des angewandten Alkohols, übergegangen ist, so läfst man durch Oeffnung des Hahns an dem gläsernen Trichter nach und nach und tropfenweise soviel Alkohol in die Retorte fliefsen, dafs die ganze Menge des angewandten Alkohols endlich das doppelte von jener der Schwefelsäure, also 6 Theile, beträgt und destil-

lirt 4 ½ Theil über. Durch dieses Verfahren bildet sich bei der ganzen Destillation nur Aether und weder schweflige Säure noch Weinöl. Die Vorlage muſs wie bei der ersten Methode erkältet und der Aether durch Rütteln mit Wasser vom Alkohol befreit und hierauf noch über Chlor-Calcium rectificirt werden. — Statt eines Trichters mit gläsernem Hahn wendet Geiger bei dieser Operation einen in Weingeist tauchenden Heber an; das Nähere dieser Modification, welche sehr zwekmäſsig ist, wenn man keinen solchen Trichter zu seiner Disposition hat, wurde von Geiger in seinem Handbuch der Pharmacie 3te Aufl. S. 711 ausführlich beschrieben.

Statt mit Schwefelsäure läſst sich, nach Boullay, auch mit konzentrirter wäſsriger Phosphorsäure oder Arseniksäure Aether gewinnen. Diese Methode hat aber natürlich nur wissenschaftliches Interesse, sie ist ohne praktischen Nutzen.

Theorie. — Die Erklärung der Aether-Bildung wird sehr einfach, sobald man die Erzeugung des Hauptproduktes von der Bildung der Nebenprodukte unterscheidet. Wir wollen daher zuerst die Theorie der eigentlichen Aether-Erzeugung für sich allein betrachten. Es ist schon bei den Bestandtheilen des Alkohols erwähnt worden, daſs man sich vorstellen könne, dieser Körper sei zusammengesetzt aus gleichen Volumen Kohlenwasserstoffgas (ölbildendem Gas) und Wasserdampf. Legt man dieselbe Ansicht der Betrachtung der Bestandtheile des Aethers zum Grunde, so unterscheidet sich dieser dadurch vom Alkohol, daſs der Aether auf dieselbe Menge Kohlenwasserstoffgas die Hälfte weniger Wasser enthält. Wird daher dem Alkohol die Hälfte seines Wassers entzogen, so muſs er sich in Aether verwandeln. Bei der Aether-Bereitung aber wird eine Substanz angewandt, welche sehr groſse Verwandtschaft zum Wasser hat, die Schwefelsäure. Diese Säure nimmt nun aus dem Alkohol die Hälfte seines chemisch gebundenen Wassers auf, verdünnt sich dadurch, und durch diesen Verlust von Wasser wird der Alkohol zu Aether. — Obwohl die Annahme, daſs der Alkohol aus Kohlenwasserstoff und Wasser bestehe,

nur eine Hypothese, eine besondere Betrachtungsart ist, welche zur bequemern Uebersicht seiner Bestandtheile und zur Erleichterung der Theorie der Aether-Bildung dient; so ist die angegebene Theorie darum doch nichts weniger als hypothetisch, sondern lediglich auf bestimmte Thatsachen gestützt. Man darf nemlich nur sagen, es werde dem Alkohol statt der Hälfte seines Wassers die Hälfte des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Verhältnifs zur Wasserbildung entzogen, (welche sich dann wirklich zu Wasser vereinigen), so ist die Theorie ebenso präcis und es verschwindet alles Willkührliche aus derselben. — Nicht so einfach und zum Theil noch nicht ganz genau bestimmt ist die Theorie der Erzeugung der Nebenprodukte bei der Aether-Bildung. Diese Nebenprodukte sind, so weit man sie bis jetzt kennt: eine früher für eigenthümlich gehaltene Säure, die sog. Schwefel-Weinsäure; ein ätherisches Oel, das süfse Weinöl; schwefligsaures Gas und eine schwarzbraune kohlige Masse. Die Entstehung dieser Stoffe läfst sich nun auf folgende Art erklären. Der Alkohol und die Schwefelsäure theilen sich bei der Aether-Bildung in zwei Theile. Ein Antheil dieser beiden Stoffe erzeugt nach der obigen Theorie den Aether, ein anderer bringt die Nebenprodukte hervor. Die sog. Schwefel-Weinsäure ist nach den neuesten, wie es scheint mit aller Genauigkeit angestellten, Versuchen von Liebig und Wöhler eine Verbindung von Schwefelsäure-Hydrat mit Aether. (Poggend. Ann. XXXII. 486.) Diese Verbindung bildet sich während der ganzen Operation und dadurch, dafs ein Theil des neuentstandenen Aethers sich im Momente der Ausscheidung direct mit einer gewissen Menge von Schwefelsäure vereinigt. Ueber die Zusammensetzung des Weinöls stimmen die Analysen nicht mit einander überein; jedenfalls aber scheint sicher, dafs dieser Körper nur eine binäre Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff sei. Hat das Weinöl dieselben Bestandtheile wie das ölbildende Gas, (ist es ein damit isomerischer Stoff,) so würde es sich dadurch erzeugen, dafs ein Theil Schwefelsäure

einer kleinen Quantität Alkohol nicht nur die Hälfte, sondern alles Wasser entzöge, wodurch die Elemente des Kohlenwasserstoffgases frei würden, welche sich dann zu Weinöl verbänden. Enthält aber dieses Oel Kohlenstoff und Wasserstoff in einem andern Verhältnifs als das ölbildende Gas, so zerfällt der Alkohol nicht blofs in Wasser und Kohlenwasserstoff, sondern es findet eine noch vollständigere Zerlegung desselben, ein weiterer Umtausch seiner Elemente statt. Dadurch entstehen dann aufser dem Weinöl noch andere nicht näher untersuchte Produkte, welche in dem dunkelbraunen Rükstand der Operation enthalten sein müssen. Die Bildung der schwefligen Säure endlich und der kohligen Masse geschieht auf dieselbe Weise, wie es schon S. 241 beim Kohlenwasserstoffgas angegeben wurde.

Eigenschaften. — Der Aether ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem Geruch und von beifsendem, hintennach kühlendem Geschmak. Sein spez. Gew. beträgt im konzentrirtesten Zustand nach Dumas und Boullay 0,713 bei 20° und bei der offizinellen Konzentration 0,742 oder 60° Baumé. Er siedet nach jenen Chemikern schon bei 34° unter einem Luftdruk von 0,745 Metern; bei seiner Verflüchtigung bringt er eine starke Erkältung hervor. Der vollkommen konzentrirte, absolute Aether gefriert weder durch eine künstliche Kälte von — 50°, noch durch den hohen Kältegrad, welche die Verdampfung der wasserfreien flüfsigen schwefligen Säure zur Folge hat. An der Luft läfst er sich sehr leicht entzünden und verbrennt mit ziemlich heller Flamme, meistens bei nicht gehörigem Luftzug unter Bildung von Rufs. In der gewöhnlichen Temperatur wird er durch die Wirkung der atmosphärischen Luft allmählig sauer, und enthält dann Essigsäure. — Bei der Zersetzung in der Wärme, indem man seine Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre leitet, liefert der Aether dieselben Produkte wie der Alkohol, jedoch aufser dem brenzligen Oel nach Saussure auch etwas Campher. — In Wasser ist der Aether noch ziemlich löslich, er bedarf nemlich 10 Theile Wasser

zur Lösung in der Kälte. Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältnifs. Ein Gemisch von 1 Theil Schwefeläther und 3 Theilen höchst rectificirtem Weingeist ist, nach der preufsischen Pharmacopoe bereitet, offizinell unter dem Namen Schwefeläther-Weingeist oder Hoffmännische Tropfen (*Spiritus sulphurico-aethereus. Liquor anodynus. Liquor anodynus mineralis* HOFFMANNI.) — Endlich wirkt der Aether lösend auf sehr viele unorganische und organische Stoffe, wovon das Nöthige bei jedem einzelnen angeführt worden ist. Durch die meisten Mineral-Säuren und Alkalien wird er zersetzt unter Bildung von zum Theil noch nicht näher untersuchten Produkten.

Bestandtheile. — Nach der mit den frühern Untersuchungen von SAUSSURE und GAY-LUSSAC übereinstimmenden Analyse von DUMAS und BOULLAY enthält der Aether in 100 Theilen: 64,96 Kohlenstoff; 21,57 Sauerstoff; 13,47 Wasserstoff. — Analog wie beim Alkohol ist das Verhältnifs dieser Elemente so, dafs man sich vorstellen könnte, der Aether bestehe aus Kohlenwasserstoff und Wasser. Der Unterschied in der Zusammensetzung des Aethers liegt aber darin, dafs er weniger Sauerstoff und Wasserstoff enthält, als der Alkohol, nemlich nach der obigen Betrachtungsweise: 1 Volum Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas) und ½ Volum Wasserdampf.

Anwendung. — Der Schwefel-Aether ist eines der kräftigsten Reizmittel des Nervensystems und wird als solches theils für sich, theils vorzüglich in Alkohol gelöst in Form der sog. Hoffmännischen Tropfen sehr häufig medizinisch angewandt.

Die Verunreinigungen, denen der Aether unterworfen sein kann, sind schon bei der Bereitung desselben angegeben worden. Ihre Gegenwart erkennt man theils durch die bekannte Reaction auf schweflige Säure, theils durch die Bestimmung des spez. Gew. oder der Konzentration des Aethers.

VALERIUS CORDUS, Dispensatorium Pharmacorum omnium. Norimb. 1535. — FROBENIUS, CRELLS neues chem. Archiv. III. 56. —

V. Rose, Scherers, allg. Journ. d. Chemie, IV. 253. — Th. v. Saussure, Gehlens Journ. f. Chem., Phys. u. Mineralg. IV. 48. u. Ann. de Chim. LXXXIX. 273. — Dumas u. P. Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. 298.

N a p h t a.

Gattungs-Charactere. — Die Naphta ist ein Produkt der Wirkung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure, auf den Alkohol. Sie nähert sich in ihren äufsern Characteren dem Aether, unterscheidet sich aber wesentlich davon durch die Zusammensetzung. Die Naphta kann nemlich betrachtet werden als eine chemische Verbindung von Schwefeläther mit einer unorganischen oder organischen Säure.

Ich beschränke mich darauf, von den einzelnen Arten dieser Gattung nur jene Naphten anzuführen, welche als offizinell hieher gehören.

Essig-Naphta.

Essig-Aether. — *Naphta aceti. Aether aceticus.*

Geschichte. — Die Entdekung dieses Körpers machte Graf Lauraguais im Jahr 1759. Später wurde er besonders von Thenard, Dumas und Boullay untersucht. — Die Essignaphta bildet sich durch die Wirkung der Essigsäure auf den Alkohol.

Bereitung. — Die Essig-Naphta läfst sich durch wiederholte Destillation des Alkohols mit gleichen Theilen konzentrirter Essigsäure gewinnen. Dieses Verfahren ist aber zeitraubend und nicht ökonomisch, und daher nur von wissenschaftlichem Interesse. Am zwekmäfsigsten erhält man diese Naphta aus Alkohol und Essigsäure mit Hülfe der Schwefelsäure, oder durch Anwendung eines essigsauren Salzes und Schwefelsäure statt der schon isolirt abgeschiedenen Essigsäure. Wir wollen jede dieser Methoden näher betrachten.

1) Darstellung aus Alkohol, Essigsäure und Schwefelsäure. — Nach der Vorschrift von Thenard

werden 100 Theile höchst rectificirter Weingeist, 63 Theile konzentrirte Essigsäure und 17 Theile englische Schwefelsäure mit einander gemischt, worauf man das Ganze bei gelinder Siedhitze solange der Destillation (in einer Glasretorte mit Vorlage) unterwirft, bis 125 Theile übergegangen sind. Das Destillat ist fast reine Naphta, die nur wenig freie Essigsäure enthält und nicht ganz vollkommen konzentrirt ist. Zur vollständigen Reinigung rüttelt man sie in einer Flasche mit 10 — 12 Theilen gestofsenem festem Aetzkali (*Lapis causticus*) ungefähr während ½ Stunde öfters um. Man giefst dann die Masse in einen Scheidetrichter und läfst sie ruhig stehen; es bilden sich zwei Schichten, eine untere von Aetzkali und essigsaurem Kali in dem Wasser der Naphta gelöst, und eine obere von Essig-Naphta, welche man nun mechanisch trennt. — Die Theorie dieser Operation wird durch die blofse Angabe der Bestandtheile der Essig-Naphta schon deutlich werden. Diese besteht nemlich aus Schwefeläther in chemischer Verbindung mit Essigsäure. Die Schwefelsäure also und die Essigsäure, welche bei dieser Bereitungsart auf den Alkohol wirken, entziehen ihm die Hälfte seines Wassers, wie bei der Aether-Bildung. Dadurch erzeugt sich Schwefeläther, der nun mit der überschüfsigen freien Essigsäure im Momente seiner Entstehung in Verbindung tritt.

2) Gewinnung aus Alkohol, Schwefelsäure und einem essigsauren Salz. — Es giebt verschiedene Modificationen dieses zweiten Verfahrens, wovon folgende besonders erwähnenswerth sind: Nach der preufs. Pharm. werden 12 Unzen bei gelinder Wärme getroknetes essigsaures Natron mit 6 Unzen gemeiner, englischer Schwefelsäure und 10 Unzen sehr konzentrirtem, sog. alkoholisirtem Weingeist von 40° Baumé, der Destillation unterworfen. Die übergegangene Flüssigkeit wird in die Retorte zurükgegossen (cohobirt) und abermals destillirt, so lange man noch Naphta in der Vorlage erhält. Das Destillat wird hierauf mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und essigsaurer

Kali-Lösung *(Liquor Kali acetici)* solange versetzt, bis alle Naphta auf der Flüssigkeit schwimmt. Man trennt diese dann und rectificirt sie über gebrannte Bittererde, die man noch mit etwas Kohlenpulver mengen kann. — Es ist klar, dafs bei diesem Verfahren die Essigsäure durch die Wirkung der Schwefelsäure aus dem essigsauren Natron abgeschieden wird, und dafs, wenn diefs geschehen ist, die Essig-Naphta sich ganz nach derselben Theorie bildet wie bei der vorigen Methode von Thenard. — Statt des essigsauren Natrons kann man auch mit Vortheil das essigsaure Blei zur Bereitung der Essig-Naphta verwenden. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann zu medizinischen Zweken zu empfehlen, wenn die Operation mit der nöthigen Vorsicht geleitet wird, so dafs nichts von der Masse überspritzt und die Naphta nicht bleihaltig wird. Man destillirt nach der Vorschrift von Bucholz 40 Theile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizuker) mit 23 Theilen konzentrirter gemeiner Schwefelsäure und 20 Theilen alkoholisirtem Weingeist, von 40° Baumé, solange noch Naphta übergeht. Das Destillat wird hierauf mit konzentrirter Aetzkali-Lösung gerüttelt, zur Entfernung der freien Essigsäure, die Naphta mechanisch getrennt und endlich bei gelinder Wärme rectificirt.

Eigenschaften. — Farblose Flüssigkeit von sehr angenehm aromatischem Geruch und feurigem beifsendem Geschmak. Das spez. Gew. der konzentrirtesten Essig-Naphta ist nach Gehlen 0,882 bei 18°. Die konzentirte Naphta der Offizinen soll ebenfalls das angegebene spez. Gew. besitzen, oder wenigstens auf dem Areometer von Baumé 23 — 25° ziehen. Die Essig-Naphta siedet nach Dumas und Boullay unter dem Luftdruk von 0,76 Metern bei 74° C. Sie röthet die Lakmustinktur im reinen Zustande nicht. Bei Annäherung eines flammenden Körpers verbrennt sie mit gelblicher Flamme; die Verbrennungs-Produkte enthalten Essigsäure und es bleibt sehr verdünnte wäfsrige Essigsäure zurük. Durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft in der Kälte zersetzt sich die Essig-Naphta und wird sauer. In vollkommen gefüllten,

luftdicht schliefsenden Gefäfsen läfst sie sich aber unzerlegt aufbewahren. Die Essig-Naphta löst sich in 7 bis 8 Theilen kaltem Wasser auf und in Alkohol in jedem Verhältnisse. Bei der Destillation mit Aetzkali liefert sie Alkohol, während essigsaures Kali zurükbleibt. Thenard glaubte früher hieraus schliefsen zu dürfen, dafs die Essig-Naphta aus Essigsäure und Alkohol bestehe. Da diefs aber nach der Analyse von Dumas und Boullay nicht der Fall ist, da in dieser Naphta neben der Essigsäure nur die Elemente des Aethers enthalten sind; so mufs man annehmen, dafs bei jener Zersetzung sich zuerst Aether abscheide, welcher dann aus dem vorhandenen Wasser Sauerstoff und Wasserstoff aufnimmt und sich dadurch in Alkohol umwandelt.

Bestandtheile. — Dumas und Boullay fanden in der Essig-Naphta: 54,820 Kohlenstoff; 36,426 Sauerstoff; 8,755 Wasserstoff. — Das Verhältnifs dieser Elemente ist von der Art, dafs durch ihre Verbindung unter einander genau die Zusammensetzung des Aethers und der Essigsäure herauskömmt, so zwar, dafs man annehmen kann, die Essig-Naphta bestehe aus 1 Misch. Gew. Schwefeläther und aus 1 Misch. Gew. Essigsäure.

Anwendung. — Man gebraucht diesen Körper nicht selten als kräftiges Reizmittel des Nervensystems, analog dem Schwefeläther. Wegen ihrem sehr angenehmen Geruch wird die Essig-Naphta zum äufserlichen Gebrauch öfters dem Aether noch vorgezogen.

Verunreinigung. — Die einzige besonders erwähnenswerthe Verunreinigung der Essig-Naphta ist die mit freier Essigsäure, wenn das Präparat mit Luftzutritt aufbewahrt wurde. Die saure Reaction giebt diese Zersetzung leicht zu erkennen. Die zu grofse Verdünnung der Naphta zeigt sich durch Bestimmung des spez. Gew. oder durch Prüfung mit dem Areometer.

Lauraguais, Journ. des Sçavans. 1759. — Bucholz, Taschenb. f. Scheidekst. u. Apoth. 1807. 33. — Thenard, Memoires d'Arcueil.

I. 153. II. 16. — DUMAS u. BOULLAY, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. 15.

Salpeter-Naphta.

Diese Naphta, welche durch sehr vorsichtige Destillation von konzentrirtem Alkohol mit rauchender Salpetersäure erhalten wird, ist nicht im reinen isolirten Zustande offizinell, sondern nur in dem folgenden Präparate, in Weingeist gelöst. Ich beschränke mich daher der Kürze wegen darauf hier nur die Bestandtheile dieser Naphta anzugeben. Nach den Versuchen von DUMAS und BOULLAY ist die Salpeter-Naphta (analog der Essig-Naphta) eine chemische Verbindung von gleichem Misch. Gew. untersalpetriger Säure (nicht Salpetersäure) und Schwefeläther.

Salpeter-Naphta-Weingeist.

Versüfster Salpetergeist. — *Spiritus nitrico-aethereus. Spiritus Nitri dulcis.*

Bereitung. — Nach der Vorschrift der preufs. Pharm. werden zur Darstellung dieses Präparates 6 Unzen etwas verdünnte Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spez. Gew. mit 24 Unzen höchst rectificirtem Weingeist gemengt und in sehr geräumigen Glasgefäfsen bei ganz gelinder Siedhitze solange destillirt, bis 20 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind. Man rectificirt das Destillat über ½ Unze gebrannter Bittererde und bewahrt die Flüssigkeit in ganz damit angefüllten, luftdicht schliefsenden Fläschchen auf. — Die Theorie dieser Operation scheint kurz folgende zu sein: Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird einem Theil Alkohol die Hälfte seines Wassers entzogen, wodurch er sich in Aether verwandelt. Ein anderer Theil Alkohol erleidet eine vollständige Zerlegung. Die Salpetersäure giebt Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff desselben ab, wodurch einerseits untersalpetrige Säure entsteht, andererseits vorzüglich Kohlensäure und mehrere neue organische Stoffe gebildet werden, namentlich Kleesäure, Aepfelsäure,

Essigsäure und eine ätherisch-ölige Substanz. Die untersalpetrige Säure verbindet sich mit dem neu entstandenen Aether zu Salpeter-Naphta. Diese destillirt zugleich mit Alkohol über, welcher bei der obigen Bereitungsart in grofsem Ueberschufs zugesetzt wird. Man erhält also in der Vorlage keine reine Salpeter-Naphta, sondern eine Lösung derselben in Weingeist. Um sie von zufälligen Verunreinigungen mit Salpetersäure, salpetriger Säure und Essigsäure zu befreien, ist die Rectification über Bittererde nothwendig.

Eigenschaften. — Der Salpeter-Naphta-Weingeist ist im reinen Zustande eine farblose, nicht sauer reagirende Flüssigkeit von sehr angenehm aromatischem Geruch und feurigem, geistigem Geschmak. Sein spez. Gew. soll 0,84 bis 0,85 betragen. Wenn das Präparat einige Zeit aufbewahrt wurde, und Zutritt der Luft statt fand, so wird es sauer, wie es scheint unter Bildung von Salpetersäure. Es bläut in diesem Zustande die Guajak-Tinktur. Eine schwach saure Reaction des *Spiritus nitri dulcis* schadet seiner medizinischen Anwendung nicht, und ist auch kaum zu vermeiden, wenn er nicht ganz frisch dargestellt wurde. — Die übrigen Charactere dieses Arzneimittels sind die der Naphten überhaupt. Es ist also flüchtig und löst sich leicht, selbst in jedem Verhältnifs, in Wasser und Alkohol auf.

Anwendung. — Man gebraucht den Salpeter-Naphta-Weingeist öfters als Reizmittel des Nervensystems, besonders bei Typhus mit Leiden der Verdauungsorgane.

Navier, Mem. de l'acad. 1742. — Thenard, Mem. d'Arcueil. I. 75. — Dumas u. Boullay, Annal. de Chim. et de Phys. XXXVII. 15.

Der sog. versüfste Salzgeist, *Spiritus Salis dulcis*, welcher gewöhnlich noch zu den offizinellen Naphten gerechnet wird, aber sich in seiner Zusammensetzung wesentlich davon unterscheidet, ist schon früher S. 248 und 249 abgehandelt worden.

Die übrigen eigenthümlichen Naphta-Arten haben weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung. Ich beschränke mich daher darauf, sie blofs namentlich anzuführen. Es sind folgende: die (leichte) Salz-Naphta; die Hydrobrom- und Hydriod-Naphta; die Klee-, Weinstein-, Citronen-, Aepfel- und Benzoe-Naphta. Auch eine thierische Säure, die Ameisen-Säure, bildet eine besondere Naphta.

Die Eigenthümlichkeit des von Döbereiner beschriebenen Sauerstoff-Aethers ist noch zweifelhaft.

III. Stikstoffhaltige neutrale Pflanzen-Stoffe.

Die organischen Körper dieser Ordnung lassen sich leicht von jenen der beiden vorigen Ordnungen dadurch unterscheiden, dafs sie bei der Zersetzung in der Wärme die schon S. 558 und 559 angegebenen stikstoffhaltigen Produkte liefern. Unter diesen Produkten zeichnen sich besonders das kohlensaure Ammoniak und das brenzlige Oel aus. Die Bildung von kohlensaurem Ammoniak läfst sich sehr leicht auf folgende Weise erkennen: Man bringt die organische Substanz, bei der man bestimmen will, ob sie Stikstoff enthalte oder nicht, in ein kleines Glaskölbchen mit langem Hals oder in eine unten zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt. Ist Stikstoff in der Mischung vorhanden, so entwikelt sich kohlensaures Ammoniak und dieses bräunt dann ein befeuchtetes Kurkuma-Papier, welches man in den obern Theil der Glasröhre oder des Kölbchen-Halses gebracht hat. Die stikstoffhaltigen organischen Substanzen verbreiten ferner bei der Erhitzung einen eigenthümlichen, höchst widrigen Geruch, z. B. wie bei dem Verbrennen von Haaren oder Federn, weil sich bei dieser Zersetzung das oben erwähnte brenzlige Oel erzeugt.

Die meisten Körper dieser letzten Ordnung sind in medizinischer und pharmaceutischer Hinsicht von keiner oder von blofs untergeordneter Wichtigkeit. Es wird daher nur nöthig sein einige wenige derselben genauer zu betrachten.

Pflanzen-Eiweifs.

Diese organische Gattung hat alle Haupt-Charactere, wodurch sich das thierische Eiweifs auszeichnet. Da nun aber das Eiweifs der thierischen Organismen für medizinische Chemie ein viel gröfseres Interesse besitzt, als jenes der Vegetabilien; so scheint es mir besser, von diesem Körper erst in der thierischen Chemie ausführlich zu sprechen. Ich beschränke mich daher jetzt auf die folgenden kurzen Bemerkungen. — Das Pflanzen-Eiweifs ist sehr häufig verbreitet in der Natur. In besonders grofser Menge findet es sich in den öligen Samen, welche beim Zerreiben mit Wasser eine weifse, milchige Flüssigkeit, eine natürliche Emulsion, bilden, in den sog. emulsiven Samen der Offizinen, so z. B. in den Mandeln, in den Wallnüssen, Haselnüssen, im Hanf- und Mohnsamen u. s. w. Einige Chemiker sehen dieses Eiweifs irrig für Kässtoff an und nach andern ist es ein eigenthümlicher, zwischen Eiweifs und Kässtoff mitten inne stehender Körper, den man Emulsin genannt hat. Es kömmt jedoch diese Substanz in allen wesentlichen Characteren mit dem gewöhnlichen Eiweifs überein; es scheint mir daher am zwekmäfsigsten, bis genauere Versuche eine wirkliche Verschiedenheit nachgewiesen haben, sie mit Berzelius als eine blofse Varietät des Eiweifses zu betrachten und durch die Benennung Pflanzen-Eiweifs zu unterscheiden. In den emulsiven Samen ist dieses Eiweifs mit dem fetten Oel gleichsam zu einer festen Emulsion verbunden. — Man trifft ferner das Eiweifs im Pflanzenreich allgemein verbreitet, wenn auch öfters nur in sehr geringer Quantität, in dem frischen Safte der Pflanzen, besonders in jenem der Stengel und Blätter. In diesen Säften läfst sich das Eiweifs theils durch Erhitzung, theils durch Zusatz von Säuren oder von Alkohol koaguliren.

Das Pflanzen-Eiweifs ist für sich nicht offizinell. Sofern es aber einen Hauptbestandtheil der öligen emulsiven Samen bildet, von welchen die schon früher (S. 763) angeführten

Mandeln die in medizinischer Hinsicht wichtigsten sind, und sofern es in offizinellen Pflanzen-Säften vorkömmt, ist es auch nicht ganz ohne Interesse für pharmaceutische Chemie.

K l e b e r.

Gattungs-Charactere. — Der Kleber ist im getrokneten Zustande eine schmutzig weiſse, harte und spröde Masse; im wasserhaltigen Zustande aber ist er weich, zäh, dehnbar und klebrig. In Wasser löst er sich höchstens zu einer Spur auf; dagegen löst er sich in verdünnten Mineralsäuren und in Aetzkali. Er hat in hohem Grade die Eigenschaft, die geistige und saure Gährung einzuleiten. Endlich enthält er Stikstoff in seiner Mischung.

Die Arten dieser Gattung sind folgende: der gemeine Kleber. (Pflanzen-Leim. Gliadin. *Gluten.*) Er findet sich, in Begleitung von Pflanzen-Eiweiſs, vorzüglich in den Samen der Getraide-Arten und daher im Mehl derselben; er unterscheidet sich von der folgenden Art besonders durch Löslichkeit in Alkohol. Der gemeine Kleber wird zwar nicht für sich als Arzneimittel gebraucht, da er aber im Mehle vorkömmt, welchem er (durch den Stikstoff, den der Kleber enthält,) groſsentheils seine nährende Kraft ertheilt; so hat er demungeachtet einiges Interesse für pharmaceutische Chemie. In den Hülsenfrüchten kömmt nach Einhof ebenfalls gemeiner Kleber vor; nach Braconnot jedoch findet sich dort eine eigenthümliche, vom Kleber verschiedene Substanz, die er Legumin nennt. Die wirkliche Existenz dieses Stoffes muſs vor der Hand noch zweifelhaft bleiben.

Als zweite Art der Gattung Kleber läſst sich betrachten: die Hefe, oder das Ferment. Dieser Körper findet sich nicht schon gebildet in der Natur, sondern erzeugt sich, wie es scheint durch Zersetzung des gemeinen Klebers, bei der geistigen Gährung des Traubensaftes und der Bierwürze. — Die Hefe besitzt die Gattungs-Charactere des Klebers; sie unterscheidet sich von der vorigen Art besonders durch

Unlöslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft, die Gährung mit viel gröfserer Leichtigkeit hervorzurufen. — Die Hefe wird in der Pharmacie als Gährungsmittel benützt; als eigentliches Arzneimittel gebraucht man sie nicht.

Der Gattung Kleber nähert sich sehr das von GEIGER aus *Calendula officinalis* abgeschiedene, nicht offizinelle, Calendulin. S. hierüber: Dissert. de Calend. offic. Heidelb. 1818.

Farbstoff.

Gattungs-Charactere. — Die organischen Farbstoffe sind feste, öfters krystallinische Substanzen, gewöhnlich von ausgezeichneter, auffallender Farbe, löslich in Wasser oder in Alkohol. Sie fällen im reinen Zustande die Eisensalze weder blau noch grün und bringen mit den meisten Metalloxyden und deren Salzen eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, welche chemische Verbindungen des Metalloxydes mit dem Farbstoff sind, die sog. Farblake. Mit Thonerde und Zinnoxyd gehen sie besonders leicht solche Verbindungen ein. Die meisten Farbstoffe enthalten Stikstoff in ihrer Mischung.

Die Gattung Farbstoff läfst sich in drei Arten abtheilen: extractiver Farbstoff, harziger Farbstoff und Indigo.

Extractiver Farbstoff.

Die extractiven Farbstoffe sind sehr häufig verbreitet in der Natur in einer grofsen Menge von Pflanzen. Sie besitzen die Charactere der Gattung, zeichnen sich aber noch besonders dadurch aus, dafs sie mehr oder weniger leicht löslich sind in Wasser und gewöhnlich auch zugleich in Alkohol. — So grofses Interesse die meisten extractiven Farbstoffe für Künste und Gewerbe besitzen, so sind sie doch fast alle ohne directe Wichtigkeit für Medizin. Sie bilden nemlich, wenn sie auch häufig in Arzneimitteln vorkommen, nur unwirksame Nebenbestandtheile derselben. Es genügt daher in medizinischer Bezie-

hung die angeführten allgemeinen Charactere der extractiven Farbstoffe zu kennen. — Eine Wurzel jedoch wird blofs wegen der Wirkung, welche man ihrem extractiven Farbstoff (mit Recht oder Unrecht mag dahin gestellt bleiben) auf die Knochen zuschreibt, als Arzneimittel angewendet: die Färberröthe oder der Krapp; diese mufs daher hier näher betrachtet werden.

Rubiae tinctorum, Radix. (Rubia tinctorum L.) — Die Bestandtheile der Färberröthe sind nach der Analyse von Kuhlmann folgende: rother extractiver Farbstoff; ein schwarzes gemeines Harz; schwierig krystallisirbarer Zuker; Gummi; Pflanzenschleim oder Gallertsäure; gemeiner Bitterstoff; eine nicht näher untersuchte braune stikstoffhaltige Substanz; Holzfaser; freie Aepfelsäure und Salze. (Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 225.) — Der rothe Farbstoff des Krapps ist in neuern Zeiten von Collin und Robiquet im reinern Zustande erhalten worden, als ihn Kuhlmann und die frühern Beobachter abgeschieden hatten. Dieses reinere Krapp-Roth, das sog. Alizarin, (dessen Bereitung ich übergehe, da sie keine pharmaceutische Operation ist,) krystallisirt in rothgelben glänzenden Nadeln, welche weder saure, noch alkalische Reaction zeigen und sich in der Wärme sublimiren. In kaltem Wasser ist das Alizarin schwer löslich, leichter aber in kochendem mit rosenrother Farbe. Am leichtesten löst es sich in Alkohol und Aether. Die Lösung wird durch Alkalien violett gefärbt. Das Alizarin enthält nach Zenneck keinen Stikstoff. — Aufser dem Alizarin scheint der Krapp noch einen zweiten rothen Farbstoff zu enthalten. Diefs geht besonders daraus hervor, dafs Robiquet und Collin aus dem von Alizarin befreiten Krapp durch Aether einen purpurrothen krystallinischen Farbstoff erhalten haben; und dafs man aus dem Krapp, durch eine nicht hieher gehörige Behandlung, einen viel schönern, Thonerde haltenden Farblak bereiten kann, als ihn direct das Alizarin liefert. — Aufser dem rothen Farbstoff enthält die Krappwurzel noch einen extractiven gelben, das Xanthin von Kuhlmann, der zwar in technischer Hinsicht sehr wichtig ist, aber durchaus nicht in medizinischer. — (Robiquet u. Collin, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIV. 225. u. Journ. de Pharm. XIII. 447. — Kuhlmann, Dingl. polytechn. Journ. XXVII. 205. u. Journ. de Pharm. XIV. 353. — Zenneck, Poggend. Ann. XIII. 261.)

Harziger Farbstoff.

Die harzigen Farbstoffe kommen in allen Characteren mit den Harzen überein, und gehören daher bei einer streng wissenschaftlichen Eintheilung zu der Gattung Harz. Wegen ihren ausgezeichneten Farben und ihrer Anwendung in der Malerei und Färberei stellt man sie aber gewöhnlich zu den Farbstoffen, was sich jedoch nur in technischer Beziehung rechtfertigen läfst. Alles, was schon früher über die Harze angeführt wurde, gilt also auch, mit Ausnahme der Farben, von den harzigen Farbstoffen. Von dem extractiven Farbstoff unterscheiden sie sich namentlich durch die Unlöslichkeit in Wasser. Sie enthalten ferner, wie die Harze, keinen Stikstoff.

Zu den harzigen Farbstoffen, welche hier genannt zu werden verdienen, gehören: das Blattgrün (Chlorophyll), der Farbstoff aller grüner Pflanzentheile, insbesondere der Blätter; das sog. Drachenblut, *Sanguis Draconis*, ein dunkelrothes Harz aus *Pterocarpus* und *Dracaena Draco*, *Calamus Draco*, *Rotang* u. a.; der rothe Farbstoff des Sandelholzes (von *Pterocarpus santalinus*); der gelbe Farbstoff der Curcuma-Wurzel (von *Curcuma longa*), und das Gummigutt-Gelb.

Die dritte Art der Gattung Farbstoff, der Indigo, ist nicht offizinell.

Piperin.

Piperina. Piperinum.

Geschichte und natürliches Vorkommen. — Dieser Körper, welcher vor der Hand als eine eigene Gattung und Art bildend betrachtet werden mag, wurde im Jahr 1819 von Oersted entdekt und später von Pelletier ausführlicher untersucht. — Er findet sich, wie schon der Name sagt, und wie früher bereits erwähnt wurde, im Pfeffer, und zwar im gemeinen schwarzen und im langen Pfeffer. Im weifsen Pfeffer und in den Cubeben ist das Piperin bisher nicht gefunden worden.

Bereitung. — Nach der von Pfeil und Henkenius modificirten Methode von Pelletier erhält man das Piperin am vortheilhaftesten auf folgende Art: Gepulverter schwarzer Pfeffer wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, welcher vorzüglich Piperin, Harz und braunen Farbstoff auflöst, und die filtrirte Tinktur vorsichtig zur Trokne oder zur diken Extracts-Consistenz eingedampft. Den Rükstand wascht man mit kaltem Wasser aus, welches den braunen Farbstoff aber kein Harz und nur wenig Piperin aufnimmt. Die in Wasser unlösliche Masse wird neuerdings in heifsem Alkohol aufgelöst, und hierauf diese Flüssigkeit mit ungefähr $1/_{64}$ des angewandten Pfeffers, Kalkhydrat gekocht. Der Kalk, indem er sich mit dem scharfem Harz des Pfeffers verbindet, erleichtert die Trennung desselben von dem Piperin. Die Flüssigkeit wird noch heifs filtrirt, eingedampft und dann in die Kälte zum Krystallisiren hingestellt. Die erhaltenen Krystalle von Piperin löst man zur Reinigung nochmals in kochendem Alkohol, erhitzt die Lösung, um das Piperin zu entfärben, mit Knochenkohle, filtrirt, dampft ein und krystallisirt zum zweitenmal.

Eigenschaften. — Das Piperin bildet im reinen Zustande nach Pelletier farblose oder weifse vierseitige, abgestumpfte Säulen und Nadeln, ohne Geruch und von scharfem Geschmak, welcher vielleicht von noch beigemengtem scharfem Harz des Pfeffers herrührt. Im Handel kömmt es gewöhnlich gelb gefärbt vor. An der Luft verändert sich das Piperin nicht. Bei gelinder Wärme schmilzt es und bei höherer Temperatur zersetzt es sich, nach Geiger unter Bildung stikstoffhaltiger Produkte. — Das Piperin löst sich sehr schwierig in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, aber schwerer in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt nicht alkalisch. — Mit Säuren bildet das Piperin keine chemischen Verbindungen, keine Salze; es ist also keine organische Basis, wie man vor den Untersuchungen von Pelletier glaubte. Von konzentrirter Schwefelsäure wird

es blutroth gefärbt. Salpetersäure färbt es zuerst grünlich-gelb, dann pomeranzengelb und endlich roth. Von Essigsäure wird es zwar leicht gelöst, aber durch Wasser gröſstentheils wieder aus der Lösung gefällt; das gelöst gebliebene Piperin krystallisirt beim Eindampfen, während sich die Essigsäure verflüchtigt. — Man hat noch keine genaue Analyse dieses Körpers; aus den Produkten seiner Zersetzung in der Wärme ergiebt sich, daſs er Stikstoff enthält.

Anwendung. — Das Piperin ist in neuern Zeiten als kräftiges Mittel gegen das Wechselfieber empfohlen worden. Man wendet es nicht häufig an, weil es bei weitem nicht die Arzneikräfte der China und des schwefelsauren Chinins besitzt.

Oersted, Schweigg. Journ. XXIX. 80. — Pelletier, Schweigg. Journ. XXXII. 435. — Pfeil, Magaz. f. Pharm. XIII. 56. — Henkenius, Mag. f. Pharm. XIII. 59. — Voget, Buchn. Repert. XXXII. 277. — Clemson, ebenda, XXXVII. 475.

Dem Piperin nähern sich durch ihre Eigenschaften folgende, bis jetzt nicht offizinelle Substanzen: das Cyclamin (Arthanitin), eine scharfe krystallinische Substanz, welche Saladin in der Wurzel von *Cyclamen europaeum* entdekte; das Plumbagin, ein von Dulong aus der Wurzel von *Plumbago europaea* abgeschiedener krystallinischer scharfer Stoff; das Imperatorin, nach Wackenroder, ein eigenthümlicher scharfer krystallinischer Bestandtheil der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium.* — Das Cyclamin und Imperatorin scheinen jedoch keinen Stikstoff zu enthalten. Jedenfalls müssen weitere und vergleichende Untersuchungen entscheiden, welche Stelle diese Körper mit Bestimmtheit im System einzunehmen haben.

Zu den eigenthümlichen neutralen stikstoffhaltigen vegetabilischen Substanzen gehören ferner folgende Stoffe, welche ich nur namentlich anführe, da sie weder medizinische noch pharmaceutische Anwendung finden: Das Asparagin (Althein. Agedoil), ein von Vauquelin und Robiquet in den Spargeln entdekter, wie es scheint, medizinisch indifferenter,

krystallinischer Körper, der auch in der Eibisch- und Süfsholz-Wurzel vorkömmt. Das Amygdalin, eine zuerst süfs, dann bitter schmekende krystallinische Substanz, welche Robiquet und Boutron-Charlard in den bittern Mandeln fanden. Das Oxamid, ein eigenthümlicher krystallinischer Stoff, welcher sich nach Dumas bei der troknen Destillation des kleesauren Ammoniaks bildet.

Zweifelhafte neutrale Pflanzen-Stoffe.

Nach der nun beendigten Geschichte der eigenthümlichen offizinellen neutralen Pflanzen-Stoffe führe ich noch einige hieher gehörige Substanzen kurz an, deren Eigenthümlichkeit ich nach den bisherigen Untersuchungen als problematisch ansehe. Ich übergehe wieder wie bei der Angabe der zweifelhaften organischen Säuren und Basen einige Körper, deren Existenz fast blofs angekündigt wurde, ohne dafs etwas Ausführlicheres über ihre Bereitung und ihre Eigenschaften bekannt gemacht worden wäre. — Zu diesen zweifelhaften organischen Substanzen der dritten Classe gehören also vorzüglich folgende: Der Moder (Ulmin. Ulmsäure. Humussäure.) — Dieser Körper kömmt besonders in der Dammerde, dem Torf, in vermodertem Holz u. s. w. vor, und bildet sich bei der troknen Destillation und bei mehreren andern Zersetzungen mancher organischer Substanzen. Er ist eine braune oder schwarze Masse, die sich kaum in Wasser löst, zum Theil jedoch in Weingeist, aber nicht in Aether. Der Moder verbindet sich mit den meisten Salzbasen, und erzeugt namentlich mit Kali, Natron und Ammoniak in Wasser lösliche Verbindungen. — Eine andere, dem Moder ähnliche, noch näher zu untersuchende Substanz ist die Azulmsäure von Boullay. Dieser Chemiker belegt mit jenem Namen die braunschwarze Masse, welche sich bei der Zersetzung der Blausäure abscheidet, und die man früher für Stikstoff-Kohle ansah. Sie unterscheidet sich von dem Moder vorzüglich durch den Stikstoff-Gehalt. — Zu den problematischen

Substanzen rechne ich ferner das Phytokoll, (Phyteumakolla, Pseudotoxin,) eine braune feste Masse, welche die wesentlichen Charactere des gemeinen Gummis hat, sich aber davon durch die Farbe und einen Gehalt von Stikstoff unterscheidet. Vielleicht ist es gemeines Gummi mit braunem Farbstoff innig gemengt. — Endlich sind noch hieher zu zählen: das Amanitin, eine besondere Substanz, welche die giftige Wirkung der Schwämme hervorbringen soll, und das Eupatorin, ein weifses, bitter und stechend schmekendes Pulver, das aus *Eupatorium cannabinum* abgeschieden wurde. — Bei der Aufzählung der eigenthümlichen Gattungen und Arten und besonders bei der Angabe der Bestandtheile mehrerer Arzneimittel sind ferner schon einige zweifelhafte Substanzen angeführt worden, weil dort der schiklichste Platz dazu schien. Diese können also hier füglich übergangen werden.

Der sogenannte Extractivstoff, eine braune Substanz, die sich vorzüglich durch Löslichkeit in Wasser und Weingeist auszeichnen sollte, und welche die ältern Chemiker als einen Bestandtheil aller Vegetabilien, namentlich der Extracte derselben ansahen, ist, wie man jetzt mit Sicherheit festsetzen darf, kein unmittelbarer organischer Stoff, sondern immer ein Gemeng zweier oder mehrerer eigenthümlicher Körper. Je nach den Bestandtheilen der Pflanzen und nach der Bereitungsmethode enthält dieser sogenannte Extractivstoff verschiedenartige organische Substanzen, z. B. Pflanzensäuren, vegetabilische Basen, Zuker, süfse Stoffe, extractiven Farbstoff, Bitterstoff, Gerbstoff u. s. w. beigemengt.

II. Thierische Stoffe.

Die unmittelbaren organischen Körper, welche dem Thierreich angehören oder durch Kunst aus thierischen Stoffen erzeugt werden, besitzen die allgemeinen Charactere der organischen Substanzen überhaupt. Von den Pflanzen-Stoffen unterscheiden sie sich durch die Zusammensetzung insofern, als die gröfste Zahl der thierischen Substanzen Stikstoff in ihrer Mischung enthält. So wie jedoch im Pflanzenreich viele stikstoffhaltige Körper vorkommen, so finden sich auch im Thierreich mehrere, welche frei von Stikstoff sind.

Nur wenige eigenthümliche Körper des Thierreichs werden als Arzneimittel gebraucht; nur wenige also haben für pharmaceutische Chemie Interesse. Die meisten thierischen Stoffe aber besitzen grofse Wichtigkeit für physiologische und pathologische Chemie, indem sie Hauptbestandtheile des menschlichen Organismus und seiner krankhaften Produkte bilden. Es scheint mir daher am zwekmäfsigsten, die thierischen Substanzen in systematischer Uebersicht erst im zweiten Bande, in der physiologischen Chemie abzuhandeln. Hier in der pharmaceutischen Chemie werde ich also, um später unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, mit Uebergehung aller nicht offizineller Stoffe, nur jene chemisch eigenthümlichen Körper des Thierreichs anführen, welche als Arzneimittel in Anwendung sind.

Die unmittelbaren thierischen Substanzen zerfallen in zwei natürliche Classen:

I. Thierische Säuren.

II. Neutrale thierische Stoffe.

Thierische Salzbasen sind bis jetzt noch nicht entdekt worden.

Erste Classe.

Thierische Säuren.

Unter den thierischen Säuren werden nur vier als Arzneimittel gebraucht, und keine von diesen im reinen isolirten Zustande. Die Ameisensäure ist blofs in einem ziemlich selten angewandten Präparate offizinell. Ich werde daher über diese Säure kurz sein dürfen. — Die Buttersäure findet nur Anwendung als Bestandtheil der Butter und die Talg- und Oelsäure, welche bisweilen in der Hausseife äufserlich medizinisch gebraucht werden, sind schon in der Pflanzen-Chemie abgehandelt worden. — Die Milchsäure, die als Arzneimittel betrachtet ein ganz unwichtiger Nebenbestandtheil der Milch ist, werde ich in der physiologischen Chemie anführen.

Ameisensäure.

Bereitung. — Man erhält diese Säure, welche in den Ameisen, namentlich in *Formica rufa*, natürlich vorkömmt, am einfachsten nach der Methode von Göbel: der ausgeprefste, mechanisch gereinigte Saft der Ameisen wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und zur Trokne vorsichtig eingedampft. Diefs hat nicht nur den Zwek, ameisensaures Kali im festen Zustande und dadurch eine gehörig konzentrirte Ameisensäure zu erhalten, sondern auch ein ätherisches Oel des Ameisensaftes zu verflüchtigen. Das unreine ameisensaure Kali, welches als Rükstand bleibt, destillirt man hierauf mit der Hälfte seines Gewichtes gemeiner Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser verdünnt wurde. Die

Ameisensäure geht in die Vorlage über, das neugebildete schwefelsaure Kali bleibt in der Retorte zurük.

Die Ameisensäure kann auch künstlich erzeugt werden, wie zuerst Döbereiner beobachtete. Man gewinnt die künstliche Ameisensäure nach Döbereiner durch Destillation eines Gemengs von 2 Theilen gepulverter Weinsteinsäure, 5 Theilen Mangan-Hyperoxyd, und 5 Theilen englischer Schwefelsäure, welche mit 3 — 4 Theilen Wasser verdünnt wird. Der durch die Schwefelsäure aus dem Mangan-Hyperoxyd abgeschiedene Sauerstoff entzieht der Weinsteinsäure einen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bildet damit kohlensaures Gas und Wasser und verwandelt dadurch die Weinsteinsäure in Ameisensäure. — Andere Bildungsarten der künstlichen Ameisensäure sind schon oben S. 566 angegeben worden.

Eigenschaften. — Die reine konzentrirte Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich saurem, stechendem Geruch und Geschmak, und von spez. Gew. 1,1168 nach Gehlen. Sie verflüchtigt sich leicht bei erhöhter Temperatur und gefriert nicht bei vollkommener Konzentration. In Wasser und Alkohol löst sie sich in jedem Verhältnifs. Beim Erhitzen mit Alkohol erzeugt sie eine eigenthümliche Naphta. — Zu den Basen hat die Ameisensäure gröfsere Verwandtschaft als die Essigsäure, sie treibt daher diese Säure aus ihren Salzen aus. Alle neutralen und sauren ameisensauren Salze sind in Wasser löslich.

Bestandtheile. — 32,970 Kohlenstoff, 64,223 Sauerstoff, 2,807 Wasserstoff, nach Berzelius. — 2 Misch. Gew. Kohlenstoff, 3 Misch. Gew. Sauerstoff, 2 Misch. Gew. Wasserstoff = 46,5360. — Die Ameisensäure unterscheidet sich also auch durch ihre Zusammensetzung wesentlich von der Essigsäure, mit der sie noch die meiste Aehnlichkeit hat.

Anwendung. — Man gebraucht die Ameisensäure nicht in ihrem reinen isolirten Zustande. Die Ameisen-Naphta enthält aber höchst wahrscheinlich diese Säure, analog den

übrigen Naphten, welche aus Säure und Schwefeläther bestehen. In dieser Naphta und zum Theil frei ist die Ameisensäure Bestandtheil des folgenden offizinellen Präparates.

Ameisen-Geist.

Spiritus formicarum.

Bereitung. — Frisch gesammelte Ameisen, 2 Pfunde werden, um dieses Präparat nach der Vorschrift der preufs. Pharm. darzustellen, mit 4 Pfunden rectificirtem Weingeist und 4 Pfunden Brunnenwasser übergossen, und der Destillation unterworfen, bis 4 Pfunde Flüssigkeit übergegangen sind. Dieses Destillat bewahrt man in gut verschlossenen Gefäfsen auf.

Eigenschaften. — Der Ameisen-Geist ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem naphta- und ameisenartigem Geruch und feurigem, geistigem, zugleich säuerlichem Geschmak. Er reagirt schwach sauer, verflüchtigt sich leicht bei erhöhter Temperatur und löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser und Alkohol. — Man hat noch keine genaue Analyse dieses Präparates; sehr wahrscheinlich enthält es etwas Ameisen-Naphta (in Weingeist gelöst), welche sich durch die Wirkung der freien Säure der Ameisen auf den Alkohol erzeugte. Seine übrigen Bestandtheile sind: sehr viel Weingeist, etwas freie Ameisensäure und ätherisches Oel aus den Ameisen.

Anwendung. — Man gebraucht den Ameisen-Geist mit Recht nur selten als Reizmittel des Nervensystems und fast immer äufserlich.

Buttersäure.

Diese von Chevreul entdekte Säure verdient nur darum hier mit ein Paar Worten erwähnt zu werden, weil sie einen nicht ganz unwichtigen, nemlich den riechenden Bestandtheil der frischen Butter bildet, die man nicht selten als Arzneimittel gebraucht. Ich beschränke mich auf die Angabe ihrer Eigenschaften: Die Buttersäure ist eine

wasserhelle, ölige Flüssigkeit von sehr starkem Geruch nach Butter und etwas nach Essigsäure, von sehr stechendem saurem, hintennach süfsem Geschmak und von spez. Gew. 0,967 bei 25°. Sie röthet Lakmus stark, siedet erst über 100°, verflüchtigt sich jedoch sehr leicht und gefriert noch nicht bei — 9°. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet mit den meisten Basen auflösliche Salze. Die Buttersäure besteht nach CHEVREUL aus: 62,417 Kohlenstoff; 30,585 Sauerstoff; 6,998 Wasserstoff. — 8 Misch. Gew. Kohlenstoff; 3 Misch. Gew. Sauerstoff; 10 Misch. Gew. Wasserstoff = 97,3928. — (CHEVREUL, Recherches sur les Corps gras. p. 115.)

Zweite Classe.

Neutrale thierische Stoffe.

Unter den eigenthümlichen Körpern dieser Classe erwähne ich, mit vorläufiger Uebergehung einer systematischen Uebersicht, hier wieder nur jene, die als Arzneimittel gebraucht werden. Die neutralen thierischen Substanzen zerfallen am natürlichsten in zwei Ordnungen: 1) stikstoffhaltige, 2) stikstofffreie.

I. Stikstoffhaltige neutrale thierische Stoffe.

Die einfachen, S. 826 angeführten Versuche, welche zur qualitativen Bestimmung des Stikstoff-Gehalts einer vegetabilischen Substanz dienen, sind auch zu analogem Zweke bei der Prüfung thierischer Körper hinreichend.

Eiweifs.

Eiweifsstoff. — *Albumen.*

Natürliches Vorkommen. — Dieser schon in den ältesten Zeiten bekannte Körper findet sich ungemein häufig

verbreitet im Thierreich. Er kömmt z. B. in den Eiern der Vögel vor; in den serösen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers, namentlich im Serum des Blutes und des Chylus, dann in den krankhaft erzeugten serösen Ab- und Aussonderungen, insbesondere in den Flüssigkeiten, welche sich bei Wassersuchten bilden und in den durch Entzündungen erzeugten serösen Secretionen. Auch in festen und weichen Theilen des menschlichen und thierischen Organismus findet sich das Eiweifs oft in reichlicher Menge, so in der Leber und in der Gehirnmasse.

Bereitung. — Das in den Hühner-Eiern enthaltene Eiweifs ist zu medizinischen und pharmaceutischen Zweken schon hinreichend rein, wenn man es mechanisch vom Dotter getrennt hat. — Um es von einigen Salzen und von Speichelstoff zu befreien, koagulirt man das Eiweifs der Eier mit konzentrirtem Alkohol und wascht die weifse geronnene Masse mit kaltem Wasser aus.

Eigenschaften. — Wenn das Eiweifs bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft eingetroknet wurde, bildet es eine gelblich weifse, durchscheinende, glasglänzende, gummiartige Substanz ohne Geruch und Geschmak. Es verändert sich in diesem Zustande nicht an der Luft; wenn es aber feucht oder in Wasser gelöst ist, geht es bald in Fäulnifs über unter Entwiklung von Schwefelwasserstoffgas. Die Ursache der Abscheidung dieses Gases ist der Gehalt des Eiweifses an Schwefel, der in einer noch nicht näher bekannten Verbindung dort vorkömmt. Bei der troknen Destillation liefert das Eiweifs stikstoffhaltige Produkte. — Das nicht koagulirte, blofs in der Kälte eingetroknete Eiweifs löst sich leicht in kaltem Wasser auf; die konzentrirte Lösung, wie sie sich z. B. in den Hühner-Eiern findet, ist eine dike, zähe, schleimige, fadenziehende Flüssigkeit. In heifsem Wasser ist das Eiweifs nicht löslich, es gerinnt bekanntlich darin zu einer festen weifsen Masse. Eine konzentrirte Eiweifs-Lösung gerinnt schon bei 65 — 75°. Diese Erscheinung ist noch nicht genügend erklärt; sie erfolgt

auch ohne Luftzutritt und es findet keine Gasentwiklung dabei statt. — Das geronnene Eiweifs troknet an der Luft zu einer gelblichen hornartigen Masse aus; es ist ganz unlöslich in kaltem Wasser. In Alkalien dagegen löst sich das geronnene Eiweifs, und die Alkalien hindern selbst seine Koagulirung in der Hitze. — In Alkohol ist das Eiweifs unlöslich; es wird vielmehr aus seiner wäfsrigen Lösung durch Alkohol als eine feste, weifse, dem durch Hitze koagulirten Eiweifs ähnliche Masse abgeschieden. Reiner Aether koagulirt ebenfalls das gewöhnliche Eiweifs der Eier, nicht aber jenes im Serum des Blutes und Chylus, nach L. Gmelin. — Die Säuren mit Ausnahme der Phosphorsäure und Essigsäure fällen das Eiweifs aus seiner wäfsrigen Lösung in weifsen Floken, welche Verbindungen des Eiweifses mit der Säure sind. Eine besonders empfindliche Reaction zeigt die Salpetersäure, welche auch noch einen deutlichen Niederschlag in sehr verdünnten Eiweifs-Lösungen hervorbringt. Läfst man durch Salzsäure gefälltes Eiweifs längere Zeit mit Ueberschufs von Salzsäure, am besten bei einer Temperatur von 20—25°, in Berührung, so färbt es sich nach Bourdois, Caventou, Robiquet, Soubeiran, Bonastre u. a. blau, während es sich allmählig löst. — Die Alkalien bewirken keine Gerinnung des Eiweifses; sie lösen vielmehr die durch Säuren gebildeten Niederschläge wieder auf, vorausgesetzt, dafs bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure diese Säuren nicht zu konzentrirt waren. — Doppelt Chlor-Queksilber (Sublimat) bringt einen reichlichen, käsigen Niederschlag in der Eiweifs-Lösung hervor, Verbindung von Eiweifs mit Sublimat. Die Lösungen der meisten Metall-Salze der dritten Classe bewirken ebenfalls reichliche Niederschläge, welche Verbindungen des Eiweifses mit dem angewandten Metalloxyde sind, und nicht selten auch noch Säure aus dem Salze enthalten. — Unter den organischen Stoffen schlägt vorzüglich der Gerbstoff das Eiweifs schmutzig weifs oder gelblich, als Eiweifs-Gerbstoff nieder.

Bestandtheile. — Nach der Analyse von Gay-Lussac und Thenard enthält das bei 100° getroknete Eiweifs: 52,883 Kohlenstoff; 23,872 Sauerstoff; 7,540 Wasserstoff; 15,705 Stikstoff.

Anwendung. — Man gebraucht das Eiweifs in der Medizin nicht selten als indifferentes, einhüllendes Mittel, theils für sich, theils gemengt mit andern Arzneien. Eine wichtige medizinische Anwendung hat es ferner als Gegengift mehrerer Metalle, weil es in den Lösungen derselben unlösliche und dadurch unschädliche Niederschläge hervorbringt. Namentlich gegen Sublimat und gegen Kupfersalze gebraucht man es als das vorzüglichste Gegengift. In der Pharmacie wird das Eiweifs zur Klärung von trüben Flüssigkeiten angewendet; man kocht dieselben entweder mit Eiweifs, wodurch dieses sich koagulirt und die Unreinigkeiten mit sich reifst, oder man versetzt die zu klärende Flüssigkeit mit Eiweifs und fällt dieses dann durch vorsichtigen Zusatz von freier Säure oder von Gallusaufgufs. Auch zur Bereitung einiger Emulsionen kann das Eiweifs benützt werden.

Nach Couerbe läfst sich aus dem Eiweifs durch anhaltendes Erkälten desselben eine häutige stikstofffreie, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz abscheiden, die er Oonin nennt. (Journ. de Pharm. XV. 497.) Dieser Körper verdient näher untersucht zu werden.

Gay-Lussac u. Thenard; Recherches physico-chimiques. II. 331.

Kässtoff.

Natürliches Vorkommen. — Dieser schon sehr lange als Bestandtheil der Milch bekannte und von Berzelius in neuern Zeiten isolirt abgeschiedene Körper findet sich häufig verbreitet im menschlichen und thierischen Organismus. In gröfster Menge kommt er in der Milch vor, dann findet er sich ferner in der Galle, in der Leber, in den Rippen-Knorpeln, im pankreatischen Saft der Hunde und Schaafe, im Ochsenblut u. s. w.

Bereitung. — Nach Berzelius gewinnt man den Kässtoff durch Fällen der Milch mit Schwefelsäure, Auswaschen des schwefelsauren Kässtoffs und Erhitzen desselben mit kohlensaurem Baryt im Ueberschufs und mit Wasser. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Baryt zu schwefelsaurem Baryt, welcher als unlöslich einen Bodensatz bildet, die Kohlensäure entweicht gasförmig und der frei gewordene Kässtoff löst sich in der Flüssigkeit. Man filtrirt diese ab und dampft sie sorgfältig zur Trokne ein. In diesem Zustande hält der Kässtoff nach L. Gmelin noch etwas Baryt. Um diesen zu entfernen, wird der Rükstand der vorigen Abdampfung mit kochendem Alkohol ausgezogen, wobei der Baryt zurükbleibt, die alkoholische Lösung filtrirt und zur Trokne eingedampft.

Eigenschaften. — Der Kässtoff ist eine feste, gelbliche, etwas glänzende, nicht krystallinische Masse, ohne Geruch und von fadem Geschmak. Er verändert sich im troknen Zustande nicht an der Luft, feucht oder in wäfsriger Lösung aber geht er leicht in faule Gährung über. Der unreine mit Essigsäure verbundene und mit Fett gemengte Kässtoff, wie er sich in den verschiedenen Käs-Sorten findet, liefert hiebei einige besondere Produkte, (ein scharfes, sauer reagirendes Oel, sog. Käsoxyd u. s. w.,) die zwar von Braconnot untersucht wurden, deren Natur aber demungeachtet noch nicht vollkommen aufser Zweifel gesetzt ist. Die meisten dieser besondern Produkte bilden sich wahrscheinlich mehr aus den Fetten im Käs, als aus dem Kässtoff selbst. — Bei der Zerlegung in der Wärme liefert der Kässtoff stikstoffhaltige Verbindungen. In Wasser löst er sich sehr leicht auf, sowohl in der Kälte als in der Siedhitze; er wird also von heifsem Wasser nicht koagulirt, wodurch er sogleich von dem Eiweifs zu unterscheiden ist. In kaltem konzentrirtem Alkohol nimmt der Kässtoff allmählig eine weifse Farbe an, quillt auf und löst sich dann zum Theil; reichlicher erfolgt die Lösung bei Anwendung von kochendem Weingeist; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein

Theil des Kässtoffs wieder in weifsen Floken ab. — Die wäfsrige Lösung des Kässtoffs wird durch Säuren weifs und flokig oder klumpig (käsig) niedergeschlagen, selbst von Essigsäure, welche das Eiweifs nicht fällt, jedoch nicht von Phosphorsäure. Der Niederschlag ist eine Verbindung des Kässtoffs mit der Säure. Beim Sauerwerden der Milch, wobei sich Essigsäure oder Milchsäure erzeugt, wird also das Koagulum durch essigsauren (milchsauren) Kässtoff gebildet. — Kali, Natron und Ammoniak lösen den durch Säuren hervorgebrachten Niederschlag wieder auf; sie fällen also den Kässtoff nicht. — Die meisten Metall-Salze und Chlormetalle dagegen bewirken reichliche Niederschläge in den Auflösungen jenes Körpers und in der Milch; diese Niederschläge enthalten, wie es scheint, Verbindungen des Kässtoffs theils mit der Säure, theils mit dem Metalloxyd. Wegen dieser Wirkung auf Metall-Verbindungen dient die Milch bei Vergiftungen mit Metall-Präparaten nicht blofs als einhüllendes, indifferentes Mittel, sondern meistens auch als wirkliches Gegengift. — Der Kässtoff wird ferner, analog dem Eiweifs, durch Gerbstoff niedergeschlagen.

Die Bestandtheile des Kässtoffs kennt man bis jetzt nur qualitativ; man weifs nemlich, dafs er Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stikstoff enthält. Gay-Lussac und Thenard haben zwar den Kässtoff analysirt, aber nicht im reinen, isolirten Zustande, sondern so wie er sich, in Verbindung mit Essigsäure oder Milchsäure beim Sauerwerden der Milch abscheidet.

Anwendung. — Der Kässtoff findet zwar im reinen Zustande keine Anwendung in der Medizin und Pharmacie, eine ausgedehnte aber als Hauptbestandtheil der Milch, deren nährende Kraft vorzugsweise ihm zugeschrieben werden mufs. Der Kässtoff bringt ferner in Verbindung mit dem Fett (der Butter) die einhüllende Wirkung der Milch hervor und ist, wie schon erwähnt, der als Gegengift gegen Metall-Verbindungen wirkende Bestandtheil derselben.

Fourcroy u. Vauquelin, Gehl. Journ. f. Chem., Phys. u. Min. II. 615. — Schübler, Schweigg. Journ. XIX. 458. — Berzelius, Schweigg. Journ. XI. 277. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLIII. 337.

Arzneimittel mit Kässtoff.

Kuh-Milch. (*Lac vaccinum.*) — Die Bestandtheile der abgerahmten Kuhmilch sind nach Berzelius: Kässtoff, mit einer Spur von Butter 2,8; Milchzuker 3,5; Wasser 92,875; endlich freie Milchsäure, milchsaures und phosphorsaures Kali, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde, Chlor-Kalium und Spuren von milchsaurem Eisen. — In 100 Theilen Rahm, der ein spez. Gew. von 1,0244 besafs, fand Berzelius: Butter 4,5; Kässtoff 3,5 und Molken 92,0, welche, aufser Wasser, 4,4 Milchzuker und Salze enthielten. Die Butter ist kein einfaches Fett, sondern sie besteht nach Chevreul aus mehreren Fettarten, welche ich später näher anführen werde. Aufser diesen Bestandtheilen giebt L. Gmelin noch die Gegenwart von Osmazom und einer speichelstoffartigen Materie in der Milch an. — Die Butter ist blofs in der Milch fein zertheilt, suspendirt, nicht gelöst; sie scheidet sich daher beim ruhigen Hinstellen gemengt oder in wirklicher Emulsion mit Kässtoff gröfstentheils auf der Oberfläche der Milch ab. Diese Emulsion des Kässtoffs mit der Butter bringt auch die weifse Farbe der Milch hervor. Alle übrigen Bestandtheile der Milch: der Ueberschufs von Kässtoff, welcher nicht mit dem Fett innig gemengt ist, der Milchzuker, die freie Säure, die Salze sind in wirklicher Lösung in der Flüssigkeit enthalten. — Die Kuhmilch wird, wenn sie nicht zu verdünnt ist, von allen Substanzen niedergeschlagen, welche den Kässtoff fällen, also von Säuren, von Metallsalzen, gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten u. s. w. — Die Koagulirung des Kässtoffs der Milch bei der Käsbereitung durch das sog. Laab, (der vierte Magen eines jungen Kalbes,) erfolgt zum Theil durch die freie Essigsäure und nach L. Gmelin die Buttersäure desselben, diese Stoffe scheinen jedoch nach Berzelius und Gmelin nicht die ausschliefsliche Ursache der Gerinnung zu sein; welche Substanz aber noch dazu mitwirke, ist bis jetzt nicht näher bekannt. — (S. über die Kuhmilch die beim Kässtoff angeführte Literatur.)

Die Ziegen-Milch (*Lac caprinum*) enthält nach Payen: Butter 4,08; Kässtoff mit einigen unlöslichen Salzen 4,52; Milchzuker, mit Spuren einer thierischen Substanz und einigen Salzen 5,86; Wasser 85,50. (Journ. de Chim. medic. IV. 118.)

Die Esels-Milch (*Lac asininum*) nähert sich der Frauenmilch dadurch, dafs sie wie diese ziemlich dünnflüssig ist und einen sehr reichlichen weifsen Rahm liefert; man erhält aus demselben eine weiche Butter. Diese Aehnlichkeit mit der menschlichen Milch mag vielleicht erklären, warum man in manchen Krankheiten, z. B. bei Schwindsucht, die Eselsmilch vorzugsweise empfiehlt. Ihre übrigen Charactere sind die der Kuhmilch; sie enthält nach Young 4,2 Milchzuker.

Die Molken (*Serum lactis*), welche aus den verschiedenen Milchsorten durch Fällung des Kässtoffs vermittelst Laab, Essig, Weinstein, Tamarinden, Alaun u. s. w. und Filtriren der überstehenden Flüssigkeit bereitet werden, worüber das Nähere in den Pharmacopoen nachzusehen ist, diese Molken sind vorzüglich der wäfsrige Theil der Milch und enthalten nur noch aufser Wasser den Milchzuker (Osmazom, Speichelstoff) und die meisten Salze der Milch; von Kässtoff und Butter aber, welche durch die Fällung des Kässtoffs mechanisch zu Boden gerissen wird, blofse Spuren. Dagegen finden sich in den Molken öfters gewisse Mengen von dem Fällungsmittel des Käses, wenn dieses im Ueberschufs zugesetzt und nicht wieder durch besondere Operationen weggeschafft wurde.

Thierleim.

Leim. Gallerte. — *Gelatina.*

Natürliches Vorkommen. — Man trifft diesen Körper häufig verbreitet im Thierreich an; er findet sich z. B. in den Knorpeln und Knochen, im Zellgewebe, in der Lederhaut und in den serösen Häuten. Berzelius nimmt an, dafs der Thierleim nicht schon in den organischen Theilen präexistire, sondern erst daraus durch Kochen mit Wasser gebildet werde.

Bereitung. — Der Leim wird gewöhnlich dargestellt durch längeres Kochen von Häuten, Sehnen, Knorpeln, Knochen u. s. w., die vorher zur Entfernung einiger organischer Stoffe mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurden, mit Wasser und Filtriren der konzentrirten Flüssigkeit. Beim Erkalten gesteht sie zu einer weichen zitternden Masse, zur Gallerte. Soll der Thierleim möglichst rein erhalten werden, so zieht man diese Gallerte noch mit Alkohol aus, welcher

einige fremde Substanzen löst, ohne auf den Leim selbst zu wirken. Ist es aber nicht nöthig, den Leim vollkommen rein zu haben, so wird die Gallerte in dünne Scheiben geschnitten und geradezu getroknet.

Eigenschaften. — Der Thierleim bildet im reinen Zustande eine feste, nicht krystallinische, farblose oder gelbliche, durchscheinende, spröde Masse ohne Geruch und Geschmak. Der gewöhnlich im Handel vorkommende Leim (Tischlerleim) hat seine gelbe oder braune Farbe und den eigenthümlichen Geruch von fremden Beimengungen. Der Thierleim verändert sich im troknen Zustande nicht an der Luft, feucht aber oder als Gallerte geht er schnell in faule Gährung über. Bei der troknen Destillation liefert er stikstoffhaltige Produkte. — In kaltem Wasser ist der Thierleim kaum auflöslich; er schwillt darin zu einer weichen, zähen, gummiartigen Masse an; in kochendem Wasser dagegen löst er sich sehr leicht. Die heifse, auch nur mäfsig konzentrirte Lösung bildet beim Erkalten eine Gallerte. In Alkohol und Aether ist der Thierleim unlöslich; er wird vielmehr aus seiner wäfsrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Auch in ätherischen und fetten Oelen löst er sich nicht. — Der Thierleim wird aus seiner Lösung in Wasser weder durch Säuren noch durch Alkalien niedergeschlagen. Die meisten Metall-Salze und Chlormetalle fällen ihn ebenfalls nicht; doch bildet er Niederschläge mit salpetersaurem Queksilberoxydul und Oxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, halb essigsaurem Blei, doppelt und vierfach Chlorzinn, Sublimat-Lösung, Chlor-Gold und Chlor-Platin. — Mit Gerbstoff bringt die Leim-Auflösung einen sehr reichlichen schmutzig weifsen oder gelben Niederschlag hervor, Verbindung von Thierleim mit Gerbstoff. Diese Verbindung entsteht auch bei der Leder-Fabrikation und ertheilt dem Leder seine eigenthümliche Beschaffenheit.

Bestandtheile. — 100 Theile Leim aus Hausenblase enthalten nach Gay-Lussac und Thenard: 47,881 Kohlen-

stoff; 27,207 Sauerstoff; 7,914 Wasserstoff; 16,998 Stikstoff. (Recherches phys. chim. II. 334.)

Anwendung. — Der Thierleim ist nicht nur in der Gallerte und als Bestandtheil von Dekokten thierischer Theile ein kräftiges Nahrungsmittel, er wird auch in Form der Gallerte als Arzneimittel gegen Wechselfieber angewandt, und in der Hausenblase zur Bereitung des sog. englischen Pflasters, (Taffet mit einer Lösung von Hausenblase in warmem Wasser oder Brandtwein überstrichen,) welches bekanntlich zur Vereinigung leichter Wunden und bei Excoriationen eine allgemeine Anwendung findet.

Ichthyocolla. Colla Piscium. — Die Hausenblase oder der Fischleim wird gewöhnlich aus der Schwimmblase des *Accipenser Huso, A. Sturio* u. a. bereitet, durch Auswaschen und Maceriren mit kaltem Wasser, Trennung der innern glänzenden Haut und Troknen dieser Blase in verschiedenen Formen. Nach der Untersuchung von John enthält die beste Sorte von Hausenblasen: Thierleim 70,0; Osmazom 16,0; häutige Faser, unlöslich in kochendem Wasser, 2,5; eine nicht näher bestimmte freie Säure, einige Salze und Wasser. (Chem. Schrift. VI. 146.)

II. Stikstofffreie neutrale thierische Stoffe.

Die meisten thierischen Substanzen dieser Ordnung, von welchen ich wieder nur die als Arzneimittel angewandten erwähne, enthalten Ueberschuſs von Wasserstoff und sehr groſse Mengen von Kohlenstoff. Sie kommen daher in ihren wichtigsten allgemeinen Eigenschaften mit den neutralen Pflanzenstoffen der zweiten Ordnung überein.

Milchzuker.

Saccharum lactis.

Bereitung. — Dieser eigenthümliche Körper, welcher von Bartholdi 1619 entdekt wurde, und den man bisher nur in der Milch der Säugethiere fand, wird nie in den Offizinen dargestellt, sondern immer im Groſsen bei der Käsbereitung. Nachdem der Käs durch Laab gefällt ist,

werden die Molken, die bekanntlich noch den Milchzuker gelöst enthalten, abgegossen und filtrirt, dann zur Syrups-Consistenz eingedampft und zum Krystallisiren in die Kälte hingestellt. Nach der ersten Krystallisation ist der Milchzuker noch nicht rein; er mufs daher neuerdings aufgelöst und zu wiederholtenmalen krystallisirt werden.

Eigenschaften. — Der reine krystallisirte Milchzuker ist, wie er gewöhnlich vorkömmt, eine weifse, feste, sehr harte Masse von undeutlicher Krystallform, aber krystallinischer Textur; er kann jedoch vierseitige, mit solchen Pyramiden zugespitzte Säulen bilden. Er ist geruchlos und von nur schwach süfsem Geschmak. Sein spez. Gew. beträgt 1,543. An der Luft verändert er sich nicht. — Bei gelinder Wärme schmilzt der Milchzuker, giebt sein Krystallwasser ab und wird zu einer weifsen festen Substanz, zu wasserfreiem Milchzuker. Bei höherer Temperatur wird er zersetzt ohne Bildung von stikstoffhaltigen Produkten. — Der Milchzuker löst sich in 5—6 Theilen kaltem und in 2½ kockendem Wasser; in Alkohol und Aether aber ist er unlöslich. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird er zersetzt und liefert hiebei aufser den gewöhnlichen Produkten der Wirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen dieselbe Säure, welche auch das arabische Gummi mit Salpetersäure erzeugt, Schleimsäure (Milchzukersäure). — Mit Bleioxyd bildet der Milchzuker nach Berzelius drei verschiedene chemische Verbindungen. — Die Lösung des Milchzukers in Wasser wird von keiner Säure, keinem Alkali und keinem Metallsalz in der Kälte niedergeschlagen. Endlich geht diese wäfsrige Lösung mit Ferment nicht in Weingährung über. Der Milchzuker gehört somit nicht zu den eigentlichen Zukerarten, sondern zu den süfsen organischen Stoffen. Demungeachtet ist es am zwekmäfsigsten, seinen Namen nicht zu ändern, weil dieser schon ganz allgemein im Gebrauche ist.

Bestandtheile. — Der krystallisirte Milchzuker enthält nach Berzelius: 87,667 wasserfreien Zuker und 12,333

Krystallwasser. — Die Bestandtheile des geschmolzenen wasserfreien Milchzukers sind, ebenfalls nach Berzelius: 45,267 Kohlenstoff; 48,348 Sauerstoff; 6,385 Wasserstoff. — (Ann. de Chim. XCV. 67.)

Anwendung. — Der Milchzuker wird als indifferentes Mittel und zur Versüfsung von Arzneien nur noch selten im isolirten Zustande medizinisch angewendet; häufig aber als ein Hauptbestandtheil der Molken.

Gallenharz.

Dieses von L. Gmelin aus der Ochsengalle zuerst abgeschiedene Harz scheint, nach den bisherigen Untersuchungen, der wirksame tonische Bestandtheil der offizinellen Ochsengalle zu sein. Da das Gallenharz nicht isolirt abgeschieden in der Medizin angewandt wird, so beschränke ich mich, mit Uebergehung der complicirten Bereitungsart desselben, auf die Angabe seiner wichtigsten Charactere.

Eigenschaften. — Das Gallenharz ist eine feste, hellbraune, durchsichtige, spröde und zerreibliche Masse, leicht schmelzbar in der Wärme, und an der Luft mit lebhafter, rufsender Flamme verbrennend. Es löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol. Die Lösung schmekt deutlich bitter. In reinem Aether löst sich dieses Harz nur sehr schwierig. — In Ammoniak ist es leicht auflöslich und wird daraus wieder durch Salzsäure gefällt. Schwieriger erfolgt die Lösung in wäfsrigem Kali. Salzsäure und Essigsäure lösen das Gallenharz nicht. — Bei der troknen Destillation liefert dieser Körper nur eine Spur von Ammoniak, wahrscheinlich von einer fremden Beimengung. — (Tiedemann und L. Gmelin, die Verdauung. Heidlb. u. Leipz. 1826. I. 57.)

Fel Tauri. — Die neueste und genaueste Analyse der Ochsengalle, welche zur Extractsdike eingedampft unter dem Namen *Fel Tauri inspissatum* als tonisches Mittel offizinell ist, erhielten wir von L. Gmelin. Ihre Bestandtheile sind nach diesem Chemiker. Gallenharz; Gallen-Süfs (reiner Pikromel); Gallenfett; Gallen-

Braun (eigenthümlicher Farbstoff); Taurin; Osmazom; eine speichelstoffartige Substanz; eine kässtoffartige Materie; Schleim; eine nicht näher bestimmte stikstoffhaltige Substanz; ein flüchtiges riechendes Prinzip; Salze, nemlich: doppelt kohlensaures Ammoniak, essigsaures, cholsaures, talg- und ölsaures, doppelt kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron, mit wenig Kali-Salzen und Spuren von phosphorsaurem Kalk; endlich Chlorkalium, Chlornatrium und Wasser. — (Die Verdauung, wie oben, I. 43.) — Die eigenthümlichen, als Arzneimittel unwichtigen, Bestandtheile der Ochsengalle, welche hier nur namentlich aufgezählt sind, werde ich im 2ten Bande dieses Lehrbuchs, in der physiologischen Chemie, näher beschreiben. Dort soll auch das chemische Verhalten der Galle gegen die verschiedenen Reagentien ausführlich angegeben werden. — S. ferner über die Galle: Thenard Mem. d'Arcueil. I. 23 u. Gehl. Journ. f. Chem., Phys. u. Min. IV. 511. — Berzelius, Schweigg. Journ. X. 488. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLII. 171.

Thierisches Fett.

Die Eigenschaften, welche die Fette des Pflanzenreichs characterisiren, kommen auch den thierischen Fett-Arten zu. Es wäre daher überflüssig, etwas Näheres hierüber zu bemerken, und ich kann mich füglich auf das beschränken, was schon S. 756 — 757 von der Gattung Pflanzen-Fett angegeben wurde.

Die einzelnen, wegen ihrer Anwendung als Arzneimittel hier schon zu erwähnenden Fett-Arten des Thierreichs sind folgende:

Talgfett und Oelfett.

Diese beiden Fette sind schon ausführlich in der vegetabilischen Chemie S. 757 und 759 abgehandelt worden. Ich führe daher jetzt nur noch die Arzneimittel des Thierreichs an, deren Hauptbestandtheile Talgfett und Oellfett sind.

Adeps suillus s. suilla. Axungia Porci. — Das Schweineschmalz ist im reinen Zustande vollkommen weifs, von schwachem, eigenthümlichem Geruch und von spez. Gew. 0,938 bei 15° nach Saussure. Es schmilzt bei 40,5° nach A. Vogel. Seine Bestandtheile sind nach Braconnot: 62 Oelfett und 38 Talgfett. Dann enthält es nach

Chevreul ferner eine in Wasser lösliche, nach Galle riechende, nicht näher untersuchte Substanz, endlich Chlor-Natrium, essigsaures Natron und Spuren eines Kalksalzes und Eisenoxydsalzes.

Oleum jecoris Aselli. (Aus der Leber von *Gadus Morrhua*, *G. Molva*, *G. Callarias* u. a.) — Man unterscheidet zwei Sorten von Stokfisch-Leberthran, (Berger-Leberthran,) den gelben oder hellen und den braunen oder dunkeln Thran, über deren Bereitung im Grofsen die Angaben widersprechend sind. Beide finden medizinische Anwendung; der braune aber zeigt eine kräftigere Wirkung. — Dr. Marder hat eine Analyse dieser beiden Thranarten veranstaltet. Aus dem gelben erhielt er: Oelsäure 111,833; Talgsäure 20,625; Oelsüfs (Glycerin) 16,832; braunen Farbstoff (Gallenbraun?) 11,500; Thierleim 0,312; braunes Harz 0,026 und grünes sog. Weichharz 0,104. — Die Bestandtheile des braunen Leberthrans waren: Oelsäure 95,900; Talgsäure 8,000; Oelsüfs 18,000; Farbstoff 25,000; Thierleim 0,936; schwarzes Harz 0,156; braunes Weichharz 0,130. — (Brandes Archiv. XXXII. 90.) — Diese Analyse liefert noch kein befriedigendes Resultat über die Natur des wirksamen Bestandtheils in dem Berger-Thran. Sehr wahrscheinlich ist die Wirkung dieses Arzneimittels dem eigenthümlich, widrig riechenden und ekelhaft schmekenden Bestandtheil desselben zuzuschreiben, den man bis jetzt noch nicht im reinen isolirten Zustande abgeschieden hat. Es ist ferner sehr zu bezweifeln, dafs der Berger-Thran blofs saure Fette enthalte, und nicht, mit diesen gemengt, zugleich Oelfett und Talgfett.

Ova gallinacea. — Das Eiweifs der Hühner-Eier enthält nach Bostock: reines Eiweifs 15,5; Speichelstoff 4,5; Wasser 80,0; dann, mit diesen Substanzen gemengt, einige Salze, worunter kohlensaures Natron. (Gehl. Journ. f. Chem., Phys. u. Min. IV. 548.) — In dem Eigelb fand Prout: Fett 28,75; Eiweifs 17,47; Wasser 53,78. — 100 Theile des Eier-Fettes bestehen nach Planche aus 90 Oelfett und 10 Talgfett. (Journ. de Pharm. IX. 3.) Nach Lecanu ist auch Gallenfett im Eigelb enthalten. (Journ. de Pharm. XV. 1.) Ferner enthält es gelben harzigen Farbstoff und eine freie Säure, wie es scheint Phosphorsäure. — Das Eier-Oel (*Oleum ovorum*), welches durch Auspressen von hart gekochten Eidottern bei sehr gelinder Wärme erhalten wird, besteht aus sehr viel Oelfett, wenig Talgfett und dem Farbstoff des Eigelbs; es besitzt einen besondern Geruch, wahrscheinlich weil bei dem Erwärmen eine theilweise Zerlegung jener Stoffe erfolgt.

Sevum ovillum. — Der Hammeltalg hat bekanntlich eine ziemlich feste Consistenz; er ist im frischen Zustande geruchlos, erhält

aber durch längeres Aufbewahren einen eigenthümlichen Geruch. Nach CHEVREUL sind seine Bestandtheile: Talgfett, Oelfett, eine besondere Fettart, das Hircin-Fett, und eine saure in Wasser lösliche Substanz. Bei der Verseifung liefert er aufser den gewöhnlichen Produkten eine kleine Quantität Hircinsäure.

Aufser diesen thierischen Fetten waren ehemals noch mehrere offizinell, deren Hauptbestandtheile, wie es scheint, Talg- und Oelfett sind. Ich führe von diesen jetzt mit Recht obsoleten Stoffen nur noch folgende namentlich an: den Fischthran (*Adeps piscarius*), das Aeschen-Fett (*Axungia Aschiae* von *Salmo Thymalus L.*), das Vipern-Fett (*Axungia Viperarum*), das Ochsen- und Hirsch-Fett (*Sevum bovinum et cervinum.*)

Wallrath-Fett.

Cetin.

Bereitung. — Man erhält dieses eigenthümliche von CHEVREUL entdekte Fett durch Ausziehen des Wallrathes zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol, den man auf der ungelösten Masse wieder erkalten läfst. Dadurch wird dem Wallrath ein fettes Oel entzogen, und das Wallrath-Fett bleibt ungelöst und nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol rein zurük.

Eigenschaften. — Weifse, perlmutterglänzende, feste, nicht sehr fettig anzufühlende Blättchen, ohne Geruch und Geschmak, schmelzbar bei 49°, flüchtig bei hoher Temperatur, bei der Zersetzung in der Wärme aufser den gewöhnlichen Produkten Talgsäure, Oelsäure und eine campherartige Materie liefernd, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem aber leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Der Hauptcharacter des Wallrath-Fettes ist, dafs es bei der Verseifung aufser Talg und Oelsäure noch ein eigenthümliches neutrales Fett erzeugt, das sog. Aethal. — Die Bestandtheile des Cetins sind nicht quantitativ bekannt. — Es findet keine medizinische Anwendung im isolirten Zustande, wohl aber in dem folgenden Arzneimittel.

Cetaceum. Sperma Ceti. — Der Wallrath findet sich in den Kopfknochen des *Physeter macrocephalus*, *Tursio microps* und *Orthodon*

und des *Delphinus edentulus.* Nach CHEVREUL besteht er fast ganz aus Wallrath-Fett mit wenig fettem Oel, welches bei der Verseifung aufser Talg- und Oelsäure noch ein neutrales, nicht genau untersuchtes, dem Aethal ähnliches Fett liefert. Wegen diesem beträchtlichen Gehalt an Wallrath-Fett zeigt der Wallrath fast ganz das Verhalten jenes Körpers.

Butter-Fett.

Butyrin.

Da das Butter-Fett nicht im isolirten Zustande offizinell und seine Bereitung eine komplicirte Operation ist, so übergehe ich dieselbe, auf die Lehrbücher der theoretischen Chemie verweisend, und beschränke mich auf die Angabe seiner

Eigenschaften. — Farbloses Oel, von Geruch nach heifser Butter, von spez. Gew. 0,908 bei 19°, weder sauer noch alkalisch reagirend, und bei 0° fest werdend. An der Luft wird das Butter-Fett bald sauer unter Bildung von Buttersäure. Es löst sicht nicht in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem und in Aether. Bei der Verseifung erzeugt es viel Buttersäure und Oelsäure, wenig Talgsäure, Spuren von Caproinsäure und Caprinsäure, endlich Oelsüfs. Es enthält keinen Stikstoff.

Anwendung. — Das Butter-Fett ist nur als Bestandtheil der Butter offizinell, welche man als einhüllendes indifferentes Mittel innerlich und äufserlich anwendet.

Butyrum recens s. insulsum. — Die gereinigte, von Buttermilch befreite Butter der Kuhmilch enthält nach den Versuchen von CHEVREUL: Talgfett, Oelfett, Butterfett, gelben Farbstoff, etwas freie Buttersäure, und eine neutrale, aromatisch riechende Substanz. (Recherches sur les corps gras. 270.) L. GMELIN nimmt an, dafs das Butterfett von CHEVREUL höchst wahrscheinlich noch zwei andere Fettarten beigemengt halte: das Caprin-Fett, welches bei der Verseifung die Caprinsäure erzeugt, und das Caproin-Fett, das bei der Verseifung Caproinsäure liefert. Diese beiden Fette sind noch nicht isolirt abgeschieden worden. — Je mehr in der Butter das Talgfett prädominirt, desto härter ist sie (bei einer gegebenen Temperatur) und jemehr sie Oelfett und Butterfett enthält, desto weicher ist ihre Consistenz. Harte Winterbutter

aus den Voghesen enthielt nach Braconnot 65 Talgfett und 35 Oel- und Butterfett; weiche Sommerbutter aber: 40 Talgfett und 60 Oel- und Butterfett. — Die Butter wird um so schwieriger ranzig, je reiner sie ist, je weniger sie Buttermilch und daher Kässtoff u. s. w. enthält. Der Kässtoff geht nemlich selbst sehr leicht in faule Gährung über und wirkt dann zugleich als Ferment gegen die Fette. Die durch Aussieden vom Kässtoff befreite Butter hält sich daher lange ohne ranzig zu werden.

(Das Amber-Fett, eine eigenthümliche Fettart in der grauen Ambra, ist in medizinischer Hinsicht nur ein unwichtiger Nebenbestandtheil dieses Arzneimittels, und verdient daher hier keine nähere Betrachtung.)

Thierisches ätherisches Oel.

Alle Eigenschaften, wodurch sich die ätherischen Oele des Pflanzenreichs characterisiren, kommen auch den thierischen ätherischen Oelen zu. Ich beziehe mich daher auf das, was hierüber S. 768 u. f. gesagt wurde, und gehe gleich zur Betrachtung der ätherisch öligen Mittel des Thierreichs über.

Arzneimittel, deren Hauptbestandtheil thierisches ätherisches Oel ist.

Ambra. Ambra grisea. — Man nennt graue Ambra eine krankhafte Excretion, wie es scheint entartete Galle, des sog. Pottfisches, *Physeter macrocephalus.* Der Hauptbestandtheil dieses Arzneimittels ist sein Aroma, nach Juch ein ätherisches Oel. Dieses ätherische Oel ist hellgelb, spez. leichter als Wasser, und von sehr angenehmem Amber-Geruch; seine Menge beträgt 13,5 Procente. (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1797. 144.) Die übrigen Bestandtheile der Ambra sind nach John: Amberfett 85,0; eine braune, schmierige, in Wasser und Weingeist lösliche Substanz von säuerlich süfsem Geschmak; Benzoesäure und Kochsalz. (Chem. Schrift. VI. 132.) — Die Benzoesäure kömmt nicht jedesmal in der Ambra vor; Bucholz fand sie nicht und Ure bei zwei verschiedenen Untersuchungen nur einmal.

Castoreum. — Das Bibergeil findet sich in den zwei gröfsern, zwischen dem After und den Geschlechtstheilen sitzenden Beuteln des *Castor Fiber.* — Die beste Sorte ist das russische oder sibirische Bibergeil (*Castoreum moscoviticum s. sibiricum.*) — Eine

sorgfältige Untersuchung dieser Bibergeil-Sorte lieferte Bohn. Er fand darin: ätherisches Oel 34 (?); nicht näher bestimmtes Fett mit einem harzigen Stoff 23; Zellgewebe 19; kohlensauren Kalk 24. (Trommsd. Journ. XVII. 2. 168.) — Bouillon-Lagrange und Laugier geben im Bibergeil auch die Gegenwart von Benzoesäure, Harz, röthlichem Farbstoff, thierischem Schleim und kohlensaurem Ammoniak an. (Journ. de Phys. XCVI. 65 u. Ann. de Chim. LXVI.) S. ferner: Haas, Trommsd. Journ. IV. 1. 192 und Thiemann, Berl. Jahrb. d. Pharm. 1798. 54. — Das ätherische Oel ist weifslichgelb, dikflüssig und von fettiger Consistenz (vielleicht wegen beigemengtem Campher oder flüchtigem Fett?), spez. leichter als Wasser, von durchdringendem Bibergeil-Geruch und scharfem, bitterm Geschmak. — Eine weniger gute Sorte von Bibergeil ist das canadische oder englische (*Castoreum canadense s. anglicum.*) — Nach einer ausführlichen Analyse von R. Brandes enthält dieses Arzneimittel: ätherisches Oel 1,0; Castorin (eine von Bizio zuerst erwähnte Substanz, deren Eigenthümlichkeit noch zweifelhaft ist, und die entweder zu den Fettarten oder zum Campher gehört); ein schwarzbraunes in Alkohol leicht, aber in Aether sehr schwer lösliches Harz; Eiweifs, sehr wenig; thierischen Schleim; eine osmazomartige Materie; Hautfaser; Wasser und Salze, nemlich: kohlensaures Ammoniak, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde, schwefelsaures Kali, Kalk und Bittererde, phosphorsauren Kalk, benzoesauren und vielleicht harnsauren Kalk, Spuren von milchsaurem Natron, Chlornatrium und Chlorkalium. (Brandes, Archiv, XVI. 281.) — Das Bibergeil ist wegen seines hohen Preises öfters Verfälschungen unterworfen. Einige besondere chemische Reactionen, welche man zur Untersuchung der Aechtheit dieses Arzneimittels vorgeschlagen hat, liefern kein sicheres Resultat. Das beste Mittel, dem Betruge auf die Spur zu kommen ist die Vergleichung des verdächtigen Bibergeils mit den Characteren eines vollkommen ächten, worüber die Lehrbücher der Waarenkunde Aufschlufs geben.

Moschus. — Der Moschus oder Bisam ist eine eigenthümliche Secretion, welche sich in einem zwischen dem Nabel und den Geschlechtstheilen sitzenden Beutel bei dem Männchen des *Moschus moschiferus* sammelt. — Die beste Moschus-Sorte ist der tunquinische oder orientalische (*Moschus tunquinensis s. orientalis.*) — Die neueste und sorgfältigste Analyse dieses wichtigen Arzneimittels erhielten wir von Geiger und Reimann. Seine Bestandtheile sind nach diesen Chemikern: eine flüchtige, aromatisch riechende

Substanz; Talgfett und Oelfett; Gallenfett; bitteres Harz; Osmazom; eine braune, moderartige Materie; Wasser und Salze, nemlich: kohlensaures und salzsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali und Natron, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, ein Kalisalz mit nicht näher bestimmter organischer Säure, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Spuren eines Eisensalzes. (Mag. f. Pharm. XXI. 58 u. 142.) — S. ferner: Blondeau und Guibourt, Journ. de Pharm. VI. 105, deren frühere Untersuchung in den wesentlichen Punkten mit jener von Geiger und Reimann übereinstimmt. Dann: Thiemann, Berl. Jahrb. d. Pharm. 1803. 100. — Alle Chemiker, welche bisher den Moschus der Destillation mit Wasser unterwarfen, erhielten blofs ein nach Moschus riechendes aromatisches Wasser, aber kein isolirtes ätherisches Oel. Ob dieses darin seinen Grund habe, dafs wegen des sehr hohen Preises des Moschus bisher zu geringe Mengen desselben destillirt wurden, (Geiger und Reimann wandten 200 Grane an), oder ob die Ursache in der ausnehmenden Flüchtigkeit des ätherischen Oeles liege, läfst sich vor der Hand nicht entscheiden. Die Analogie mit der Ambra, dem Bibergeil und Zibeth macht es jedenfalls sehr wahrscheinlich, dafs auch das Aroma des Moschus ein ätherisches Oel sein werde. Geiger und Reimann glauben, dafs sich der riechende Bestandtheil fortwährend durch Zersetzung, durch Fäulnifs des Moschus erzeuge. Wenn auch diese Ansicht manches für sich hat, so bleibt immer noch zu untersuchen übrig, welches die Natur jenes riechenden Stoffes sei. — Aus den angeführten Bestandtheilen des Moschus ergiebt sich fast ohne weitere Erklärung sein Verhalten gegen die Lösungsmittel. Das Aroma kann sowohl durch Wasser, als durch Alkohol und Aether ausgezogen werden. Der Aether löst vorzugsweise die Fettarten; der Alkohol nimmt diese nur gut in der Hitze auf, löst aber fast alle übrigen Bestandtheile des Moschus. In Wasser löst sich aufser dem Aroma eigentlich nur das Osmazom und einige Salze, vermittelst des kohlensauren Ammoniaks im Moschus werden aber noch mehrere andere Bestandtheile löslich. — Von der Untersuchung der Verfälschungen dieses Arzneimittels gilt dasselbe, was beim Bibergeil über diesen Gegenstand angeführt wurde. — Die zweite schlechtere Moschus-Sorte der kabadinische (*Moschus cabadinicus s. moscoviticus*) wird mit Recht nur sehr selten medizinisch angewandt. Man hat noch keine genauere chemische Untersuchung dieser Moschus-Sorte. Ueber ihre äufsern Charactere sind die Lehrbücher der Waarenkunde nachzusehen. — Wenn

man 1 Theil rectificirtes Bernsteinöl vorsichtig und allmählig mit 3 Theilen Salpetersäure übergiefst, so erfolgt Zersetzung des Oels und es bleibt eine dunkelgelbe, weiche, zähe, harzige Masse zurük, welche einen moschusähnlichen Geruch besitzt. Man wascht sie sorgfältig mit Wasser aus, und gebraucht sie dann bisweilen als Arzneimittel unter dem Namen künstlicher Bisam (*Moschus artificialis.*) — 1 Theil dieses Körpers in 8 Theilen höchst rectificirtem Weingeist gelöst, liefert die offizinelle *Tinctura Moschi artificialis.*

Zibethum. — Dieses von *Viverra Zibetha* und *V. Civetta* erhaltene und nur noch sehr selten gebrauchte Arzneimittel besteht nach Boutron-Charlard aus: ätherischem Oel; Oelfett; Talgfett; Harz; gelbem in Wasser löslichem, aber in Alkohol unlöslichem Farbstoff; Schleim und einigen Salzen, worunter kohlensaures Ammoniak. (Journ. de Pharm. X. 537.)

Brenzliges ätherisches Oel.

Die brenzligen ätherischen Oele des Thierreichs bilden wie jene des Pflanzenreichs blofse Varietäten der Gattung ätherisches Oel. Sie besitzen gewöhnlich einen ungemein widerlichen Geruch, weil sie meistens aus stikstoffhaltigen thierischen Substanzen bereitet werden. Nur zwei brenzlige Oele des Thierreichs werden noch als Arzneimittel gebraucht.

Das gemeine oder stinkende Thieröl, Hirschhornöl, (*Oleum animale foetidum, Oleum Cornu Cervi,*) wird durch trokne Destillation thierischer Theile (Knochen, getroknetes Blut, Muskeln u. s. w.) und ohne Rectification des Destillates gewonnen. Es ist eine braune oder braunschwarze, dikflüssige Masse von äufserst widrigem Geruch und ekelhaftem scharfem Geschmak. Es enthält neben brenzligem Oel noch Brenzharz, dann essigsaures, kohlensaures und blausaures Ammoniak.

Das rectificirte Thieröl oder Dippels thierisches Oel (*Oleum animale rectificatum s. Dippelii*) erhält man durch nochmalige Destillation des vorigen. Zu diesem Zweke wird das braune stinkende Thieröl in einer Glasretorte mit Vorlage sehr gelinde erwärmt. Anfangs geht ein wasserhelles Oel über; so wie es gelblich gefärbt überdestillirt,

legt man eine Vorlage an, sammelt das nun folgende gelbe Oel besonders, und rectificirt es dann durch eine neue Destillation mit Wasser. — Das rectificirte Thieröl ist wasserhell, dünnflüssig, sehr flüchtig und viel weniger widerlich riechend als das brauneThieröl. An der Luft wird es durch Absorbtion von Sauerstoff sehr schnell gelb, dann dunkelbraun und dikflüssig. Es mufs daher in kleinen, ganz damit angefüllten und hermetisch verschlossenen Gläschen aufbewahrt werden. Mit Alkalien bildet es seifenartige Verbindungen. Das rectificirte Thieröl enthält zwar kein Brenzharz, aber noch einige Ammoniak-Salze. — S. ferner über dieses Oel: Unverdorben, Pogg. Annal. VIII. 477.

Ein noch besonders erwähnenswerthes Präparat, welches einen grofsen Theil seiner Heilkräfte dem Gehalte an brenzligem Thieröl verdankt, ist das brenz-ölige, kohlensaure Ammoniak. Es wäre vielleicht zwekmäfsiger gewesen, dieses Arzneimittel gleich nach der Geschichte der Kohlensäure abzuhandeln; da diefs aber nicht geschehen ist, so mag es hier noch seine Stelle finden.

Brenzlig-öliges kohlensaures Ammoniak.

Hirschhorn-Salz. — *Ammonium carbonicum pyro-oleosum. Sal volatile Cornu Cervi.*

Bereitung. — Trokne thierische Theile, z. B. Knochen, Hörner, Hufen u. s. w. werden in einer eisernen Retorte, welche mit einer tubulirten, am Tubulus mit gerader Sicherheitsröhre versehenen und gut erkälteten Vorlage in Verbindung steht, ohne Wasser-Zusatz der Destillation unterworfen. Es erzeugen sich hiebei die bekannten Produkte der troknen Destillation stikstoffhaltiger organischer Körper. Das kohlensaure Ammoniak kondensirt sich als feste Masse mit brenzligem Oel gemengt gröfstentheils im Halse und an den Wandungen der Vorlage, in welcher sich zugleich die flüssigen Produkte der Operation sammeln. Die Gase nehmen durch die Sicherheitsröhre ihren Ausgang. — Das kohlensaure Ammoniak enthält noch zuviel brenzliges

Oel, als dafs es geradezu medizinisch angewandt werden könnte. Man rectificirt es daher in Glasgefäfsen über ungefähr 2 Theile reinen (von Kalk und Eisenoxyd freien) weifsen Thon oder Bolus, welcher einen grofsen Theil des Oels zurükhält, während das kohlensaure Ammoniak mit dem Reste desselben sich neuerdings im Retortenhals und in der Vorlage sublimirt. — Die Flüssigkeit, welche sich bei der ersten Destillation in der Vorlage angesammelt hat, trennt man mechanisch von dem brenzligen gemeinen Thieröl und rectificirt sie hierauf, so zwar dafs nur die Hälfte dieser Flüssigkeit überdestillirt wird. In diesem Zustande ist sie dann: das flüssige brenzlige kohlensaure Ammoniak oder der sog. Hirschhorngeist (*Liquor ammonii carbonici pyro-oleosi, Spiritus Cornu Cervi*) der Offizinen.

Eigenschaften. — Das nach der angegebenen Vorschrift gewonnene Präparat ist eine schmutzig-gelbe Salzmasse, von starkem, ammoniakalischem, zugleich widerlich brenzligem Geruch und von scharfem, stechendem Geschmak. In seinen übrigen Characteren kömmt es mit dem sogleich zu beschreibenden reinen kohlensauren Ammoniak überein, von welchem es sich überhaupt nur durch den Gehalt an brenzligem Oel und wenig blausaurem Ammoniak unterscheidet. — Das flüssige Salz, der sog. Hirschhorngeist, ist eine klare, gelbe, sich durch längeres Aufbewahren dunkler färbende Flüssigkeit, von dem Geruch und Geschmak des festen Salzes und von spez. Gew. 1,05—1,06 bei gehöriger Konzentration. Es enthält die Bestandtheile des vorigen Arzneimittels, dann ferner noch essigsaures Ammoniak.

Anwendung. — Man gebraucht diese beiden Präparate häufig in der Medizin als kräftige Reizmittel des Nervensystems.

Zunächst an diese eben abgehandelten Substanzen schliefst sich das kohlensaure Ammoniak in seinem reinen Zustande an.

Reines kohlensaures Ammoniak.

Ammonium carbonicum purum s. depuratum. Sal volatile salis ammoniaci. Alkali volatile siccum.

Bereitung. — Man gewinnt dieses Salz, welches schon dem Alchimisten RAIMUND LULLIUS im 13ten Jahrhundert bekannt war und das sich in der Natur besonders an Orten findet, wo stikstoffhaltige organische Körper in Fäulnifs übergegangen sind, am zwekmäfsigsten durch Sublimation eines gepulverten Gemengs von 1 Theil salzsaurem Ammoniak und 2 Theilen kohlensaurem Kalk (Kreide) in einer gläsernen Retorte mit Vorlage. Das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt sich und kondensirt sich wieder im festen Zustande; in der Retorte bleibt Chlorcalcium als Rükstand. — Aus der Bildung dieser Produkte ergiebt sich schon die Theorie der Operation ohne weitere Erklärung.

Eigenschaften. — Das reine kohlensaure Ammoniak krystallisirt in farblosen Rhomben-Octaedern; wie es gewöhnlich im Handel vorkömmt, bildet es eine weifse Salzmasse von strahliger Textur. Es besitzt den bekannten Geruch des Ammoniaks in hohem Grade und einen stechend-scharfen Geschmak. Das kohlensaure Ammoniak reagirt stark alkalisch. An der Luft verdampft es sehr leicht und zum Theil unzersetzt; ein anderer Theil entwikelt nach DALTON Ammoniak, wodurch sich der Rükstand in doppelt kohlensaures Ammoniak verwandelt. Das Salz löst sich in 2 Theilen kaltem und in ungefähr gleichen Theilen lauwarmem Wasser. Eine Lösung in 5 Theilen destillirtem Wasser ist offizinell unter dem Namen *Liquor Ammonii carbonici (Spiritus salis ammoniaci aquosus.)* In Alkohol löst sich das kohlensaure Ammoniak nicht; es wird vielmehr aus der wäfsrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen. Der getroknete Niederschlag ist die *Offa Helmontii* der Alten. — Die übrigen Charactere des kohlensauren Ammoniaks sind die der kohlensauren und der Ammoniak-Salze.

Bestandtheile. — Das reine einfach kohlensaure Ammoniak enthält: 45,83 Kohlensäure, 35,42 Ammoniak, 18,75 Wasser. — 1 Misch. Gew. Säure, 2 Misch. Gew. Base, 1 Misch. Gew. Wasser. — Durch das längere Auf-

bewahren verändert sich aber nach dem Obigen diese Zusammensetzung.

Anwendung. — Das reine kohlensaure Ammoniak ist, wie das brenzlig-ölige, ein sehr kräftiges Reizmittel des Nervensystems. Pharmaceutisch gebraucht man es als Reagens und zur Darstellung mehrerer Arzneimittel.

Auch im Thierreich findet sich Campher, welcher wie der vegetabilische als Varietät der Gattung ätherisches Oel zu betrachten ist.

Canthariden - Campher.

Cantharidin.

Bereitung. — Zur Darstellung dieses von Robiquet entdekten Körpers behandelt man gestoſsene Canthariden zuerst mit warmem Wasser, dampft die Flüssigkeit zur Trokne ab, erschöpft den Rükstand mit heiſsem konzentrirtem Alkohol, dampft die erhaltene Tinktur ebenfalls zur Trokne ein und zieht endlich diesen neuen Rükstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung liefert durch ruhiges Hinstellen an die Luft Krystalle von Canthariden - Campher. Wenn diese noch gelb gefärbt sind, wascht man sie mit kaltem Alkohol aus, welcher den Farbstoff auflöst, ohne auf den Campher zu wirken.

Eigenschaften. — Weiſse, glänzende Nadeln oder Blättchen, ohne Geruch und Geschmak, bei erhöhter Temperatur schmelzend, dann sich nach L. Gmelin in weiſsen, in Nadeln sublimirbaren Dämpfen verflüchtigend, ohne Wirkung auf Lakmus und Curcuma, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol und besonders in Aether und in fetten Oelen. Diese Lösungen bringen eine äuſserst scharfe, blasenziehende Wirkung hervor, auch wenn sie nur Spuren von Canthariden-Campher enthalten. — Mit Säuren geht dieser Körper keine chemischen Verbindungen ein. — Von seiner Zusammensetzung weiſs man nur, daſs er keinen Stikstoff enthält.

Der Canthariden-Campher findet zwar keine medizinische Anwendung im isolirten Zustande, er ist aber Hauptbestandtheil des folgenden Arzneimittels.

Cantharides. (*Cantharis vesicatoria* Geoffr., *Lytta vesicatoria* Fabr., *Meloe vesicatorius* L.) — Die Bestandtheile dieser Insecten sind nach Robiquet: Canthariden-Campher; gelbes fettes Oel; grünes (harzhaltiges?) festes Fett; gelber extractiver Farbstoff; eine schwarze, nicht näher untersuchte Substanz; freie Essigsäure, Harnsäure (?) und eine andere freie Säure, vielleicht Phosphorsäure. (Ann. de Chim. LXXVI. 302 u. Schweigg. Journ. IV. 198.) — S. ferner: Beaupoil, Ann. de Chim. XLVIII. 29 u. Berl. Jahrb. d. Pharm. 1804. 99. — Der einzige scharfe Bestandtheil der Canthariden ist der Campher. Obwohl dieser Körper im isolirten Zustande in Wasser unlöslich ist, so wird er doch vermittelst des gelben Farbstoffs, der ihn begleitet, darin löslich. Er läfst sich daher durch Wasser aus den Canthariden ausziehen.

Ende des ersten Bandes.

Verbesserungen.

Seite 101 Zeile 14 statt also lies als.
— 127 Z. 10 st. homäopathischen l. homöopathischen.
— 129 Z. 20 st. der vierte l. den vierten.
— 161 Z. 10 ist das Wort „stellenweise“ zu streichen.
— 222 sind die Bestandtheile der Hydrothionsäure zum Theil unrichtig angegeben worden. Diese Säure enthält: 1 Volum Schwefeldampf und 2 Volume Wasserstoffgas. — Oder: 1 Misch. Gew. Schwefel, 2 Misch. Gew. Wasserstoff.
— 263 Z. 9 st. Chlorsäure l. Oxy-Chlorsäure.
— 419 Z. 3 von unten, und S. 420 Z. 3 von oben st. kohlensaures Kali l. kohlensaures Natron.
— 420 Z. 6 st. Antimonoxyd-Kali und Schwefelkalium l. Antimonoxyd-Natron und Schwefelnatrium.
— 494 Z. 7 von unten st. dentridischen l. dendritischen.
— 858 Z. 5 von unten st. kabadinische l. kabardinische.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 9. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 10.

Fig. 1.2.3.4. Theorie der Sicherheits-Roehren. S. 139–141. – Fig. 5. Bereitung des Phosphors. S. 188. – Fig. 6. Apparat von Michel zur Gewinnung des Schwefels. S. 199.
Fig. 7. Entwiklung von kohlensaurem Gas. S. 236. – Fig. 8. Apparat zur Darstellung der künstlichen Sauerwasser. S. 239. – Fig. 9. Bereitung des Schwefel-Kohlenstoffs. S. 240.
Fig. 10. Darstellung des metallischen Kaliums. S. 309.